

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 10 月 30 日 (30.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/089371 A1

(51) 国際特許分類: C01B 31/12, H01G 9/058

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/05091

(22) 国際出願日: 2003 年 4 月 22 日 (22.04.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願2002-119430	2002 年 4 月 22 日 (22.04.2002)	JP
特願2002-166260	2002 年 6 月 6 日 (06.06.2002)	JP
特願2002-177901	2002 年 6 月 19 日 (19.06.2002)	JP
特願2002-201312	2002 年 7 月 10 日 (10.07.2002)	JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クラレケミカル株式会社 (KURARAY CHEMICAL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前市 鶴海 4 3 4 2 Okayama (JP). 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA)

[JP/JP]; 〒107-8556 東京都 港区 南青山二丁目 1 番 1 号 Tokyo (JP). 鹿島石油株式会社 (KASHIMA OIL CO.,LTD.) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門二丁目 1 0 番 1 号 Tokyo (JP).

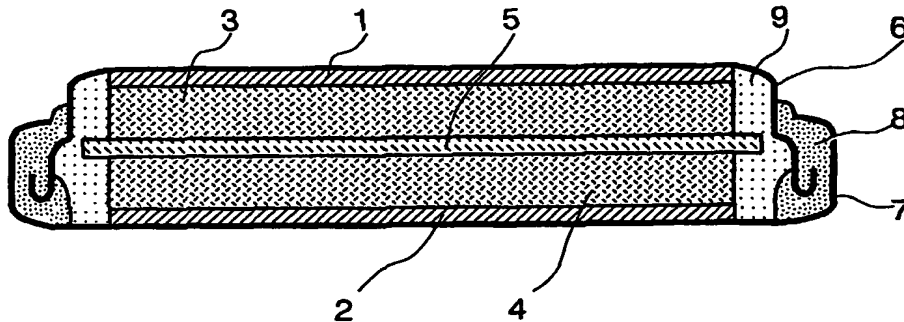
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 須郷 望 (SUGO, Nozomu) [JP/JP]; 〒710-0801 岡山県 倉敷市 酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 岩崎 秀治 (IWASAKI, Hideharu) [JP/JP]; 〒710-0801 岡山県 倉敷市 酒津 2 0 4 5 番地の 1 株式会社クラレ内 Okayama (JP). 北村 隆範 (KITAMURA, Takanori) [JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前市 鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 諸富 達夫 (MOROTOMI, Tatsuo) [JP/JP]; 〒314-0197 茨城県 鹿島郡 神栖町 東和田 3 6 番地 株式会社クラレ内 Ibaraki (JP). 小若 毅 (KOWAKA, Takeshi) [JP/JP]; 〒701-0205 岡山県 岡山市 妹尾 1 8 8 6-3 4 Okayama (JP). 岡田 輝弘 (OKADA, Teruhiro) [JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前市 鶴海 4 3 4 2 クラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 西村 修志 (NISHIMURA, Shushi)

[続葉有]

PROCESS FOR PRODUCING ACTIVE CARBON, POLARIZABLE ELECTRODE AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(54) 発明の名称: 活性炭の製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタ



(57) Abstract: Active carbon that is useful as a material of polarizable electrode of electric double layer capacitor can be obtained by mixing a carbon material with an alkali metal hydroxide while maintaining the solid state thereof, granulating the obtained mixture while maintaining the solid state, dehydrating the obtained granules while maintaining the solid state and activating the obtained granular dehydration product. In the step of granulation, preferred granulation pressure is in the range of 0.01 to 300 Torr and preferred granulation temperature is in the range of 90 to 140°C. In the step of dehydration, preferred dehydration pressure is in the range of 0.01 to 10 Torr and preferred dehydration temperature is in the range of 200 to 400°C.

(57) 要約: 電気二重層キャパシタの分極性電極材料として有用な活性炭は、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合し、得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒し、得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水し、得られた粒状の脱水物を賦活処理することにより得られる。造粒工程における好ましい造粒処理圧力は0.01~300 Torrであり、好ましい造粒処理温度は90~140°Cである。脱水工程における好ましい脱水処理圧力は0.01~10 Torrであり、好ましい脱水処理温度は200~400°Cである。



[JP/JP]; 〒705-0025 岡山県 備前市 鶴海 4 3 4 2 ク
ラレケミカル株式会社内 Okayama (JP). 藤野 健
(FUJINO,Takeshi) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光
市 中央 1 丁目 4 番 1 号 株式会社本田技術研究所
内 Saitama (JP). 小山 茂樹 (OYAMA,Shigeki) [JP/JP];
〒351-0193 埼玉県 和光市 中央 1 丁目 4 番 1 号 株
式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 河淵 祐二
(KAWABUCHI,Yuji) [JP/JP]; 〒314-0102 茨城県 鹿島
郡神栖町 東和田 4 番地 鹿島石油株式会社内 Ibaraki
(JP).

(74) 代理人: 田治米 登, 外(TAJIME,Noboru et al.); 〒
214-0034 神奈川県 川崎市 多摩区三田 1-2 6-2 8
ニューウェル生田ビル 2 0 1 号室 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,

LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

活性炭の製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタ

5 技術分野

本発明は、活性炭の製造方法、分極性電極及び電気二重層キャパシタに関する。さらに詳しくは、炭素質材料を固体状態を保ったままでアルカリ処理し、賦活して活性炭を製造する方法に関する。

10 背景技術

活性炭は、触媒や触媒担体用途の他、優れた吸着性能を利用して、空気浄化、溶剤回収、排煙脱硫・脱硝、各種産業廃棄物の処理などの用途に多く使用されている。近年、バックアップ電源、補助電源として電気二重層キャパシタが注目を集めており、活性炭の電気二重層キャパシタの電極としての性能に着目した開発が広くなされている。活性炭を分極性電極として使用した電気二重層キャパシタは静電容量に優れるため、エレクトロニクス分野の発展と共に、需要も急成長している。また、最近では、従来のメモリーバックアップ電源等の小型化に加え、モーター等の補助電源に使われるような大容量製品の開発も行われている。

20 電気二重層キャパシタの原理は古くから知られていたが、実際にデバイスとして使用され始めたのは近年に至ってからである。電気二重層キャパシタの静電容量は、電気二重層の形成される分極性電極の表面積、単位面積当たりの電気二重層容量や電極の抵抗等によって主に支配されている。実用面では、単位体積当たりの静電容量を高くし、電気二重層キャパシタ
25 の体積を小さくするために、電極自体の密度を高めることも重要である。従来、電気二重層キャパシタ向け活性炭としては、(1)樹脂材料、椰子

5 殻、ピッチ及び石炭などを水蒸気、ガスなどの酸性条件下で賦活した活性炭（株式会社 シーエムシー「大容量キャパシタ技術と材料」（1998）参照）、（2）上記（1）で適用された材料をKOHなど強酸化力を有する薬品によって賦活した活性炭（特開平10-199767号公報など）などが使用されてきた。

前述したように、キャパシタ用の電極としては、高い静電容量且つ低抵抗が要望されている。しかしながら、前記（1）の方法で得た活性炭を使用した場合、十分な静電容量を得ることができず、必要な静電容量を得るためには、大型のデバイスになってしまう。また、前記（2）に開示された方法によれば、水酸化カリウムなどの強酸化力を有する賦活剤を用いて
10 高温で賦活することにより、ある程度高容量の活性炭を得ることができ
る。しかしながら、特公報平6-61529号公報に示されるように、従
来行われていたアルカリ賦活は、アルカリを炭素質材料と共に加熱してス
ラリー化する方式であり、危険を伴う熔融状態のアルカリを取り扱うこと
15 は必至であった。しかも、従来の炭素質材料のアルカリ賦活技術は、この
ような安全性の問題に加え、装置の腐食については全く考慮されておら
ず、工業的に有利に実施できるものであるとは到底言い難いものであっ
た。

特開2002-104817号公報に粒状の等方性ピッチを原料とする
20 活性炭が開示されており、200℃以下で等方性ピッチとKOHとの粒状
混合物の少なくとも表面を湿潤状態とするピッチの湿潤化工程と、40
0℃以下で該湿潤工程を消失させて固体状態とするピッチの固体化工程
と、400℃を越える温度で固体状態を維持したまま熱処理するピッチの
熱処理工程からなる活性炭の製造方法が記載されている。アルカリによる
25 装置の腐食を低減させるにはアルカリと装置の接触をできるだけ少なくす
ればよく、かかる観点から固体状態での処理は極めて有効な方法であると

いえる。しかしながら、上記公報の開示によれば形状維持が困難であり、かかる方法によってもアルカリによる装置の腐食は依然として解決されるものではないことが判明した。

本発明の目的は、アルカリによる装置の腐食を低減することができ、安全性の点でも優れる活性炭の製造方法、該活性炭を用いた分極性電極、該分極性電極を用いた電気二重層キャパシタを提供することにある。

発明の開示

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合し、造粒し、脱水し、しかる後に賦活処理を行えば、混合、造粒、脱水、賦活などの工程を経る装置の腐食を大幅に軽減することができることを見出し、第1の本発明を完成させた。

また、炭素質材料に、アルカリ金属系賦活剤を用いた賦活処理を施して活性炭を製造するに当り、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製し、加熱処理を施し、加圧成形し、しかる後に賦活処理を行うか、あるいは、炭素質材料に、アルカリ金属系賦活剤を用いた賦活処理を施して活性炭を製造するに当り、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製し、ホットプレスを行うことにより成形体を作成し、しかる後に賦活処理を行うことにより、上述の目的を達成できるだけでなく、アルカリ金属系賦活剤による賦活効率を向上させて、その使用量を減じると共に比表面積の制御を可能にし、これにより高い静電容量を有し、また不純物量が少なく、その上、電気二重層キャパシタの電極用として好適な比表面積を備えた活性炭を製造できることを見出し、第2の本発明を完成させた。

すなわち、第1の本発明は、以下の工程：

炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する混合工程；

該混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒する造粒工程；

- 5 該造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水する脱水工程； 及び

該脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る賦活工程

を有することを特徴とする活性炭の製造方法を提供する。

- 10 また、第1の本発明は、このようにして得た活性炭及び少なくともバインダー及び導電性フィラーを混合して成形した分極性電極を提供し、また、かかる分極性電極を組み込んだ電気二重層キャパシタを提供する。第1の本発明の特徴は、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を全て固体状態で取り扱うことにあり、かかる製造方法によって、安全性に優れ、アルカリ
- 15 リ賦活活性炭を製造する際に生じていた装置の腐食を大幅に低減することができると見出されたことは極めて画期的なことである。

- また、本発明者らは、上述の第1の本発明の活性炭の製造方法において、賦活処理に供する活性炭原料脱水物の表層域における[アルカリ金属／炭素]比が中心部における[アルカリ金属／炭素]比の所定倍以下となってい
- 20 ることを見出し、以下の活性炭原料脱水物に関する発明を完成させた。

- 即ち、第1の本発明は、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合し、得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒し、得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水して得た活性炭原料脱水物であって、その表層域におけるアルカリ金属／炭素の比を[M1／C
- 25 1]、その中心部におけるアルカリ金属／炭素の比を[M2／C2]としたとき、以下式(1)

$$[M1 / C1] / [M2 / C2] \leq 2.4 \quad (1)$$

を満足する活性炭原料脱水物を提供する。

- 5 また、本発明者らは、上述の第1の本発明の活性炭の製造方法により得られた活性炭が特徴的なラマンスペクトル特性を示すことを見出し、以下の活性炭に関する発明を完成させた。

即ち、第1の本発明は、炭素質材料をアルカリ金属水酸化物で賦活して得た活性炭であって、20観測点以上測定した場合のラマンスペクトルにおけるアモルファスDバンドのピーク強度を1としたときに、グラファイトDバンド、アモルファスGバンド及びグラファイトGバンドの各ピーク強度のアモルファスDバンドのピーク強度に対する相対強度の標準偏差が0.05以下である活性炭を提供する。

10

また、第2の本発明は、炭素質材料に、アルカリ金属系賦活剤を用いた賦活処理を施して活性炭を製造するに当たり、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製する工程と、前記混合物に加熱処理を施す工程と、前記混合物を用いて加圧成形を行うことにより成形体を得る工程と、その成形体を用いて前記賦活処理の加熱過程を行う工程とを有することを特徴とする活性炭の製造方法を提供する。

15

また、第2の本発明は、炭素質材料に、アルカリ金属系賦活剤を用いた賦活処理を施して活性炭を製造するに当たり、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製する工程と、前記混合物を用いてホットプレスを行うことにより成形体を得る工程と、その成形体を用いて前記賦活処理の加熱過程を行う工程とを有することを特徴とする活性炭の製造方法を提供する。

20

25

図面の簡単な説明

図 1 は、電気二重層キャパシタの一例を示す断面概略図である。

発明を実施するための最良の形態

5 まず、第 1 の本発明から説明する。

第 1 の本発明の活性炭の製造方法は、以下の工程：

炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する
混合工程；

10 該混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒する造粒
工程；

該造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水する脱水
工程； 及び

該脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る賦
活工程

15 を有する。

第 1 の本発明の製造方法の最大の特徴は、混合工程、造粒工程、脱水工
程及び賦活工程を全て固体状態を保ったまま実施する点にある。これらの
各工程において固体状態を保つ一つの手法としては、従来の製造方法に比
べて相対的に低温で処理することが挙げられる。かかる低温処理によっ
20 て、従来必須であった熔融したアルカリ金属水酸化物を取り扱うことな
く、すなわち、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物の混合物は全て固体状
態を保ったままで賦活処理に供することができ、これらの工程で使用され
る装置及び賦活で使用される装置の腐食が大幅に低減され、安全の面でも
遥かに優れた活性炭の製造方法となる。なお、本発明でいう固体状態と
25 は、固体状態を保っている限り、混合物の表面が膠着しない程度に湿潤状
態になっていてもよい。

まず、第1の本発明における混合工程で使用する原材料について説明する。

第1の本発明に使用する炭素質材料としては、賦活することによって活性炭を形成するものであればとくに制限はなく、植物系、鉱物系、天然素材及び合成素材などから広く選択することができる。具体的には、植物系の炭素質材料として、木材、木炭、ヤシ殻などの果実殻、鉱物系の炭素質材料として、石油系及び／又は石炭系ピッチ、石油コークス、石炭コークス、ピッチ、石炭、コークス、天然素材として、木綿、麻などの天然繊維、レーヨン、ビスコースレーヨンなどの再生繊維、アセテート、トリアセテートなどの半合成繊維、合成素材として、ナイロンなどのポリアミド系、ビニロンなどのポリビニルアルコール系、ポリエチレン、ポリプロピレンなど、ポリオレフィン系、ポリウレタン、フェノール系樹脂などを例示することができる。

好ましい炭素質材料としては、易黒鉛系の炭素質材料、例えば、石油コークス、石炭コークス、ピッチ、石炭、コークス、石油ピッチ、メソフェーズピッチ、ポリ塩化ビニル、ポリイミド、ポリアクリロニトリルなどを出発原料とするものが挙げられる。

中でも、炭素質材料としては、メソフェーズピッチが良く、特にメソフェーズピッチ系炭素繊維が好ましい。メソフェーズピッチ系炭素繊維としては、導電性に優れる点から光学的異方性相を50体積%以上、好ましくは80体積%以上含有するピッチが望ましい。

炭素質材料の形状は限定されるものではなく、粒状、微粉状、繊維状、シート状など種々の形状のものを使用することができる。

繊維状又はシート状の炭素質材料としては、木綿などの天然セルロース繊維、ビスコースレーヨン、ポリノジックレーヨンなどの再生セルロース繊維、等方性ピッチ繊維、メソフェーズピッチ繊維などのピッチ系繊維、

パルプ繊維、ポリビニルアルコール繊維、エチレンビニルアルコール繊維、フェノール繊維などの合成繊維などの織布又は不織布、フィルム、フェルト、シート状物を例示することができる。

第1の本発明において、炭素質材料は好ましくは粉碎して使用されるが、アルカリ金属水酸化物とよく混合し、後述する賦活処理を有効に進めるため、長軸方向の最大長さが $500\mu\text{m}$ 以下のものを使用することが好ましく、 $200\mu\text{m}$ 以下のものを使用することがより好ましい。長軸方向の最大長さは、例えば、無作為に抽出した炭素質材料の粉碎物を電子顕微鏡写真を観察することによって確認することができる。粉碎はコーンクラッシャー、ダブルロールクラッシャー、ディスククラッシャー、ロータリークラッシャー、ボールミル、遠心ローラミル、リングロールミル、遠心ボールミルなど公知の粉碎機で行うことができる。

第1の本発明に使用されるアルカリ金属水酸化物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、水酸化セシウムなどの粒状物、又はこれらの混合物が挙げられるが、静電容量の大きな炭素質材料を得るには、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムを使用するのが好ましい。これらのアルカリ金属水酸化物は、一般に市販されているものを使用することが可能である。

含水量という見地から、このようなアルカリ金属水酸化物の含水量としては、 $1\sim 20$ 重量%のものが好ましく、取扱いの点から $1\sim 10$ 重量%のものがより好ましい。

第1の本発明において、アルカリ金属水酸化物は好ましくは粉碎して使用されるが、平均粒子の大きさという見地から、このようなアルカリ金属水酸化物としては、平均粒径 1mm 以下のものが好ましい。粉碎には、炭素質材料の粉碎の際に使用したものと同様の粉碎機を使用することができる。特に、アルカリ金属水酸化物が塊状物である場合は、前記のような粉

碎機により粉碎して粒状とすればよい。ここで、粒状とは、球状、破碎状、粉状などの細粒状態のもの一般を広く意味する。

次に、第1の本発明の活性炭の製造方法について工程毎に説明する。

(混合工程)

- 5 まず、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する。このとき、できるだけ均一になるように十分に混合する。また、ここで固体状態とは、混合物が固体状態となっていることを意味する。この工程で用いる混合機としては、特に限定されるものではなく、公知の回転容器型混合機や固定容器型混合機などが用いられるが、均一な混合が得
- 10 られる点で回転容器型混合機を用いるのがよい。

通常、アルカリ金属水酸化物は吸湿性であるので、混合は乾燥空気や乾燥窒素などの雰囲気下で吸湿を避けて実施するのが好ましい。混合機の材質は腐食をできるだけ低減させる点からニッケルとするのが好ましい。

- 混合する温度はとくに限定されず、通常は室温下で十分である。アルカリ
- 15 リ金属水酸化物の使用量は、あまり少ないと賦活処理が均一かつ十分に行われないことにより目的とする炭素質材料の性質にばらつきが生じることがあり、また、逆に多すぎる場合には、経済的でないだけでなく、賦活が進行しすぎることがあり、その結果、炭素質材料重量当たりの静電容量は増加する傾向にはあるものの、炭素質材料体積当たりの静電容量は低下す
- 20 ることがある。したがって、アルカリ金属水酸化物の使用量は、重量割合で炭素質材料1に対して1以上、好ましくは炭素質材料1に対して1.2～4、さらに好ましくは炭素質材料1に対して1.3～3で実施するのがよい。

- この混合工程において、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを混合す
- 25 るに際し、アルカリ金属水酸化物に予め炭素質材料を添加して微粉碎した後、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを混合することが好ましい。こ

の場合、アルカリ金属水酸化物に予め添加する炭素質材料があまり少ないと効果が充分発現せず、またあまり多いと粉砕能力の低下を来たすことがあるので、アルカリ金属水酸化物に炭素質材料を好ましくは0.5～10重量%、より好ましくは1～5重量%添加する。このように混合粉砕することにより、アルカリ金属水酸化物の粒子間でブリッジを形成することがないので、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物との混合が良好になり、後述する造粒工程及び／又は脱水工程において調製した造粒物及び／又は脱水物におけるアルカリ金属水酸化物と炭素質材料の組成比の変動が少ない均一な混合物を得ることができる。このような混合物からは、賦活斑が少なく、静電容量に優れ、性能にバラツキのない活性炭を得ることができる。

なお、予め炭素質材料を添加したアルカリ金属水酸化物は、ボールミル、ダイナミックミル等公知の粉砕装置を用いてバッチまたは連続方式で微粉砕される。アルカリ金属水酸化物は一般に吸湿、潮解性を有するため、-10℃以下程度の低露点空気または湿分を含まない窒素、ヘリウム、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施するのが好ましい。粉砕条件は、アルカリ金属水酸化物の種類、フレーク粒度、炭素質材料の種類、形状、粉砕装置等に依存するので一義的に決めることはできないが、例えばアルカリ金属水酸化物が水酸化カリウムのフレーク、炭素質材料がメソフェーズピッチ系炭素繊維(直径13 μ m、長さ20 μ mの円柱状)を使用する場合、アルミナボールを充填したナイロン樹脂製のボールミルを周速1m/秒程度で1～2時間稼働させると平均粒径10 μ m程度でブリッジ形成がなく流動性の良い均質な粉砕物を得ることができる。

(造粒工程)

次に、混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま、好ましくは球状に造粒する。ここで、造粒処理条件としては、固体状態が保たれ

ることを前提として、造粒処理温度が低すぎると造粒効果が発現しないので、好ましくは80℃以上である。このときの造粒処理圧力は特に限定されない。より好ましい造粒処理条件としては、造粒処理圧力0.01～300 Torrの減圧下、造粒処理温度90～140℃という条件が挙げられる。このような造粒処理温度に到達するまでの昇温速度は限定されないが、0.1～10℃/分程度で実施すればよい。

造粒処理は、窒素などの不活性ガスの雰囲気下で行ってもよい。造粒は前記混合機で実施することができるが、造粒物があまり大きいと、脱水斑が生じたり、混合物の内部まで十分に賦活が行われず、賦活斑が起こることがあるので、最大径50 mm以下の大きさとするのが好ましい。また、あまり小さいと、粉化して容器の壁に付着しやすくなり、容器から取り出しにくくなるので、最大径1 mm～30 mmとするのがさらに好ましい。造粒物の粒径は使用する混合機の回転により調節することができる。

(脱水工程)

次に、造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水処理し、粒状の脱水物（即ち、脱水された造粒物）を得る。脱水処理は前記と同じ混合機で実施することもできるが、別の反応器を使用してもよい。ここで、造粒処理条件としては、固体状態が保たれることを前提として、脱水処理温度があまり低すぎると脱水が十分でない傾向があり、また、あまり高すぎると脱水が十分に行われないうちに賦活が起こるため、脱水処理温度は200℃以上である。より好ましい脱水処理条件としては、脱水処理圧力が0.01～10 Torrの減圧下、脱水処理温度が200℃～400℃という条件が挙げられる。

また、固体状態を保持するために、昇温速度を調整することが好ましい。昇温速度は、減圧度にもよるが、0.1～10℃/分が好ましく、0.2～5℃/分がより好ましい。窒素などの不活性ガスの通流下で行っ

てもよい。

ここで、第1の本発明においては、脱水処理の際に、固体状態を保ったまま脱水可能である処理系内圧力と昇温速度との相関関係を規定する以下の式(2)

5

$$P \cdot v < 15 \quad (2)$$

(式中、Pは脱水処理の際の圧力(Torr)であり、vは脱水処理の際の昇温速度(℃/分)である。)

10 を満足するように脱水処理を行うことが好ましい。式(2)を満足させるように脱水処理する理由は次の通りである。

即ち、粉碎した炭素質材料と粒状のアルカリ金属水酸化物との混合物(以下、単に原料と略称する)を、常圧のまま空気あるいは不活性ガスの微量通流下の条件で昇温すると原料の含水率に応じた温度で原料中のアルカリ金属水酸化物が熔融し、原料がスラリー状または液状となってしまう。例えば、大気圧下で昇温した場合、約250℃で原料が湿潤状態となり、相互に付着し始め、やがてスラリー状となってしまう。このような状態は装置のアルカリ腐食という観点から極力避けなければならない。一方、式(2)を満足させるように脱水処理すると、原料の固体状態を保ったまま、原料中の水分を水蒸気として放出させることができ、その含水率を下げるのが可能となり、結果的に、固体状態を保ちつつ脱水処理することが可能となるからである。

15

20

具体的には、例えば、0.8℃/分の昇温速度で300℃まで昇温する場合、系内圧力を10Torr以下に保てば、固体状態を保ったまま含水率0%まで脱水することができる。また、2.0℃/分の昇温速度で300℃まで昇温する場合、系内圧力を3Torr以下に保てば、固体状態を

25

保ったまま含水率 0 % まで脱水することができる。なお、昇温速度が 2 .
0 °C / 分の時に系内圧力が 1 0 T o r r であれば、2 5 0 °C で原料が湿潤
状態となり、相互に付着し始め、固体状態を保つことができないことがあ
る。

- 5 脱水処理における昇温速度は、等速昇温に限らず、上記の関係を満たす
限り、系内圧力、昇温速度とも自由に変更することができる。また、脱水
中に一定温度で保持した後に昇温を再開することや、一度、温度を下げた
後に脱水を再開することも可能である。

- 脱水処理温度は、前述したように、あまり低すぎると脱水が十分でない
10 傾向があり、また、あまり高すぎると脱水が十分に行われないうちに賦活
が起こり、水素・メタン等の可燃性ガスが発生するため、好ましくは 2 0
0 °C ~ 4 0 0 °C であるが、可燃性ガスを減圧条件下で取り除くことは、系
外からの酸素の漏れ込みによる発火・爆発などを防止するため、減圧下で
の脱水処理温度は 3 5 0 °C 以下とすることが好ましい。それ以上の温度と
15 する場合には、常圧での昇温に切り替えるのが安全上好ましい。減圧下で
の終了温度に関しては、含水率 0 % を達成すれば、特に制限はないが、炭
素質材料としてメソフェーズピッチ系炭素繊維を使用する場合は 3 0 0 °C
まで減圧で操作するのが好ましい。

- なお、前述した造粒工程で得られる造粒物の圧壊強度を A 1 (N)、該
20 造粒物の直径を B 1 (c m)、脱水工程で得られた脱水物の圧壊強度を A
2 (N)、該脱水物の直径を B 2 (c m) としたとき、以下式 (3)

$$[A 1 / B 1] \geq [A 2 / B 2] \quad (3)$$

- 25 を満足するように造粒工程及び脱水工程を行うことが好ましい。これによ
り活性炭の粒子間の賦活斑を低減化させることができる。式 (3) を満足

させる具体的な処理条件は、造粒処理条件や脱水処理条件を、適宜調整することにより設定することができる。ここで、造粒物及び／又は脱水物の圧壊強度（N：ニュートン）は、圧縮強度測定可能な市販の力学強度測定装置（例えば株式会社島津製作所製オートグラフAG-5000B）を用い、造粒物又は脱水物の短軸方向を圧縮用治具で挟持し、その状態から圧縮速度10mm/分の条件で圧縮することにより計測した値である。また、造粒物又は脱水物の直径は、造粒物又は脱水物の短軸方向を圧縮用治具で挟持した際の短軸長さ（cm）である。なお、比[A1/B1]又は比[A2/B2]の数値は、少なくとも20個の造粒物又は脱水物についての平均値を使用することが好ましい。

また、前述の混合工程及び造粒工程を経て本脱水工程で得られる脱水物、即ち、炭素質材料とアルカリ金属脱水物とを固体状態を保ったまま混合し、得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒し、得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水して得た脱水物は、活性炭原料として有用である。特に、脱水物の表層域におけるアルカリ金属／炭素の比を[M1/C1]、該脱水物の中心部におけるアルカリ金属／炭素の比を[M2/C2]としたとき、以下式（1）

$$[M1/C1]/[M2/C2] \leq 2.4 \quad (1)$$

20

を満足する脱水物は、粒子間の賦活斑が小さく、安定した品質の活性炭を提供することができるので、活性炭原料脱水物として非常に有用である。ここで、脱水物の表層域及び中心部における[アルカリ金属／炭素]の比は、脱水物をほぼ中央部で2つに切断し、表層域及び中心部のそれぞれについて走査電子顕微鏡によるX線分析を行って炭素に対するカリウム比率を求め、表層域における炭素に対するカリウム比[M1/C1]を中心部に

25

おける炭素に対するカリウム比 $[M2/C2]$ で除した値である。ここで、表層域とは、脱水物の表面から中心部に向かって $50\mu m \sim 550\mu m$ までの部分をいい、中心部とは成形物中心から $500\mu m$ 以内の部分をいう。なお、[アルカリ金属/炭素]の比の数値は、少なくとも20個の造粒物又は脱水物についての平均値を使用することが好ましい。

(賦活工程)

次に、脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る。ここで、賦活処理は、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で、バッチ又は連続で行うことができる。賦活処理温度は、あまり高すぎると活性炭の表面積は増大するが電気二重層キャパシタとしたときの静電容量が小さくなり、賦活処理で生成する金属カリウムが蒸発するため、危険性が著しく高くなる。また、賦活処理温度をあまり低くすると、賦活処理によってガス化されて系外に除去されるべき微細な構造が除去されないため、例えば電極材料として使用したときの電気抵抗が大きくなる。したがって、賦活処理温度は、好ましくは $500^{\circ}C \sim 900^{\circ}C$ 、より好ましくは $550^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ である。

賦活処理を行うにあたって、所定の賦活処理温度（保持温度）まで昇温する必要があるが、急激な昇温は粒状の脱水物の形状維持の点で好ましいことではなく、またあまり緩慢な昇温では電気二重層キャパシタとしての性能が十分発現しないことがあるので、通常 $50^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C/時間$ という昇温度速度を採用することが好ましい。なお、賦活処理前に、窒素、アルゴンなどの不活性ガスを通流させて粒状の脱水物（脱水された造粒物）をより乾燥させるのが望ましい。

アルカリ金属水酸化物として、水酸化ナトリウム又は水酸化カリウムを使用した場合には、賦活処理温度が各々 $650^{\circ}C$ 又は $730^{\circ}C$ 付近で、得られる活性炭の静電容量が臨界的に増加する。この場合の賦活処理の昇温

速度は、例えば、室温から好ましくは毎分 4°C 前後である。

賦活工程における、所定の賦活温度（保持温度）までの昇温速度、所定の賦活温度での保持時間の具体例としては、 $200\sim 600^{\circ}\text{C}$ までの昇温速度を好ましくは $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、より好ましくは $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以下、賦活処理温度（保持温度）を好ましくは 700°C 以上、より好ましくは $700\sim 850^{\circ}\text{C}$ とし、保持時間を好ましくは $0.5\sim 8$ 時間、より好ましくは $1\sim 6$ 時間という条件が挙げられる。

賦活装置としては、従来公知の回転式、流動式、移動式などの賦活装置が採用される。賦活装置の材質は腐食をできるだけ低減させる点からニッケルを主成分とする材質のものを使用するのが好ましい。賦活装置及び処理方式に関して、工業的な優位性の観点から、賦活装置としては上記範疇の中でロータリーキルン、好ましくは外熱式のロータリーキルンが好ましく、処理方式としては、生産性、賦活活性炭の性能の両面から連続方式が好ましい。

賦活処理に際し、不活性ガスを賦活装置内に通流させる場合には、反応の方式によっても異なるが、通常不活性ガスの賦活装置中での移動速度が、 $0.01\text{ cm}/\text{分}$ 以上となるように通流させるのがよく、 $0.1\text{ cm}/\text{分}$ 以上とするのがより好ましい。

賦活処理終了後、得られた処理物を冷却する。冷却は、処理物（活性炭）の燃焼を抑制するために、窒素、アルゴンなどの不活性ガス気流下で行うのがよい。次いで、常法により、処理物を水洗してアルカリ金属分を除き、乾燥し、目的とする活性炭を得ることができる。

前述したように、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物の混合物は全て固体状態を保ったままで処理される。すなわち、混合物は熔融することなく賦活まで一貫して処理されるので、酸化腐食を著しく低減することができる。

なお、第1の本発明の製造方法の少なくとも賦活工程は、前述したように、好ましくは不活性ガスの通流下で行われる。この不活性ガスは、賦活処理時の熱のために被賦活処理物から発生したベーパー状のアルカリ金属のキャリアとして機能することになるが、このベーパー状のアルカリ金属は、反応性に富み、発火、爆発の危険性が大きい。そのため、本発明においては、かかるベーパー状の金属をそのキャリアとして機能する不活性ガスとともに、賦活系を通流させ、収着用炭素材に収着させて不活性化させることが好ましい。これにより、収着後に、収着用炭素材や活性炭素材を大気中に開放しても発火等の問題がなくなる。ここで、収着とは、吸着を含め、広く捕集、捕捉などを意味する。

収着の際には、ベーパー状のアルカリ金属を含有する不活性ガスを、収着用炭素材に、好ましくは0.5秒以上、より好ましくは1.0秒以上接触させる。0.5秒未満であると、ベーパー状のアルカリ金属の収着用炭素材への収着による不活性化が不十分となり、アルカリ金属が収着用炭素材に収着されることなく、ベーパーのまま系外へ通り抜ける傾向がある。

また、収着の際には、収着用炭素材の温度を好ましくは300～800℃、より好ましくは400～700℃に設定する。300℃未満の温度では収着用炭素材によるアルカリ金属の不活性化が充分でなく、800℃を超える温度では収着用炭素材自身が賦活されて劣化し、そのため強度低下が認められることがあり、微粉化等が進み易い。

また、収着の際には、不活性ガスの線速度を、あまり大きくするとベーパー状のアルカリ金属が収着用炭素材の表面と接触せずに吹き抜けることがあり、またあまり小さくするとベーパー状のアルカリ金属濃度が上昇し、炭素材に接触できないアルカリ金属ベーパーが残留したり、収着したアルカリ金属上に結晶化等による付着のため不活性化が不十分となる傾向があるので、不活性ガスの線速度は、好ましくは1.0～10.0mm/

秒に設定する。

収着の際に、ベーパー状のアルカリ金属を収着する収着用炭素材としては、活性炭、炭素繊維マット、シリカゲル、アルミナ、セラミック、セラミックウール、活性炭とセラミックウールとの複合体等を例示することができるが、なかでも活性炭が好ましい。活性炭としては、ヤシ殻、石油系ピッチ、石炭系ピッチ、フェノール系樹脂、メソフェーズピッチ系炭素繊維などの炭素質材料を公知の賦活方法で賦活して得られる活性炭を広く挙げる
5 ことができる。活性炭の形状はとくに限定されず、粒状、微粉状、繊維状、シート状など種々の形状のものを使用することができる。活性炭は比表面積が大きく、かつアルカリ金属と反応する官能基、芳香環エッジ構造をより多く含有する活性炭が望ましい。これらの活性炭は、通常単独で
10 使用されるが、複数種を混合して使用することもできる。

収着用炭素材の使用量は、炭素質材料の種類、形状、賦活方法、装填方法、処理温度等に依存するが、あまり少ないとアルカリ金属収着の破過点を
15 超え、アルカリ金属との反応による不活性化が完結せず、アルカリ金属が残存し、発火等の危険が残り、またあまり多いと経済的に不利であるので、アルカリ金属水酸化物中の金属分の好ましくは0.1～3.0重量倍、より好ましくは0.2～2.0重量倍である。

賦活処理としての熱処理の終了後、アルカリ金属を収着した収着用炭素材は、水洗し乾燥することにより収着用炭素材として再使用することが
20 できる。目的とする活性炭素材を製造するための原料である炭素質材料と収着用炭素材とが同じ場合は、アルカリ金属の収着に使用した収着用炭素材を目的とする活性炭素材を得るための原材料とすることもできる。一方、収着用炭素材に収着されていたアルカリ金属は、収着用炭素材の水洗の際
25 に、水相にアルカリ金属水酸化物として溶出するので、その水溶液からアルカリ金属水酸化物として回収できる。また、炭素質材料とアルカリ金属

水酸化物との混合物を直接賦活処理に持込んだ場合に見られる混合状態や熱履歴の不均一性に由来する賦活斑も防止することができ、発生するペーパー状のアルカリ金属の炭素材による不活性化も安定な条件下に実施できる。従って、ペーパー状の金属をそのキャリアとして機能する不活性ガスとともに、賦活系を通流させ、収着用炭素材に収着させて不活性化させることは、工業的に有利な活性炭の製造方法となり得る。

以上のとおり、第1の本発明の製造方法によれば、装置自身の腐食が少ないため工業的に有利にアルカリ賦活を行うことができるだけでなく、活性炭中に含まれる金属分を著しく低減させること、好ましくは300 ppm以下に低減させることができる。特に、鉄、銅及びニッケルの含有量をそれぞれ好ましくは20 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下に低減させることができる。かかる活性炭を成型して得た分極性電極を使用することにより、自己放電性に優れた電気二重層キャパシタを製造できる。

また、炭素質材料として易黒鉛系の炭素質材料を用いた場合、特徴的なラマンスペクトル特性を示す。即ち、この活性炭は、20観測点以上測定した場合のラマンスペクトルにおけるアモルファスDバンドのピーク強度を1としたときに、グラファイトDバンド、アモルファスGバンド及びグラファイトGバンドの各ピーク強度のアモルファスDバンドのピーク強度に対する相対強度の標準偏差が0.05以下となるものである。標準偏差をこのように小さくすることによって、構造的に安定した品質の活性炭となる。

ここで、アモルファスDバンドのピーク強度、グラファイトDバンドのピーク強度、アモルファスGバンドのピーク強度及びグラファイトGバンドのピーク強度とは、励起光として波長532 nmのNd³⁺:YAGレーザーを用い、検出器として電荷結合素子(Charge Coupled Device、CCD)を用いてラマンスペクトルを測定したとき、各々1250 cm⁻¹近傍のピーク、1350 cm⁻¹近傍のピーク、155

0 cm^{-1} 近傍のピーク及び 1600 cm^{-1} 近傍のピークを、ガウス関数でカーブフィッティング処理することによって、それぞれアモルファス D バンドを示すピーク、グラファイト D バンドを示すピーク、アモルファス G バンドを示すピーク及びグラファイト G バンドを示すピークに 4 分割することによって求められるラマンスペクトルにおけるピーク強度である。

また、このような分極性電極としては、電極密度が小さすぎると電極面積が大きくなり、電気二重層キャパシタが大きくなり過ぎるので、好ましくは 0.80 g/cc 以上であるものが好ましい。

第 1 の本発明の製造方法により得られた活性炭を用いて電気二重層キャパシタ用の分極性電極を製造するには、通常知られた方法を適用することが可能である。例えば、市販されている、ポリビニリデンフロライド、ポテトラフロエチレンなどバインダーとして知られた物質を必要に応じて、数%程度まで加えてよく混練した後、金型に入れて加圧成形したり、圧延してシート化し、必要な形状に打ちぬくことで電極に成形することが出来る。その際、必要に応じて、アルコールや N-メチルピロリドンなどの有機化合物や水などの溶剤、分散剤、各種添加物を使用してもよい。また、熱を加えることも可能である。必要以上に高い温度は、使用したバインダー成分の劣化だけでなく、活性炭成分の表面構造による物性、例えば比表面積などに影響を与えるため、その温度条件を考慮しなければならないことは言うまでもない。

なお、成形時に、カーボンブラック、ケッチェンブラックなどの導電性カーボンなどの導電性物質を添加し、電極の抵抗を低下させてもよい。これは、分極性電極の内部抵抗を下げ、電極体積を小さくするのに有効である。また、前述したようなシート電極の他、混練物を集電体に塗布して塗布電極としてもよい。

以上説明した分極性電極は、図 1 (概略断面図) に示すような電気二重

層キャパシタの電極として有用である。図 1 のキャパシタを構成する各構成要素は、本発明による分極性電極を使用する以外は、公知の電気二重層キャパシタと同様の構成とすることができ、例えば、図中、1 及び 2 はアルミニウムなどからなる集電部材、3 及び 4 は本発明の活性炭からなる分極性電極、5 はポリプロピレン不織布などから構成されるセパレータ、8 はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリブチレンなどから構成されるガスケット、6 及び 7 は、それぞれステンレスなどの素材で構成される蓋及びケースを示す。

なお、電気二重層キャパシタとして機能させるためには、ケース 7 内に、テトラエチルアンモニウムテトラフロロボレート、テトラメチルアンモニウムテトラフロロボレート、トリエチルメチルアンモニウムテトラフロロボレートなど公知の電解質を、テトラヒドロフランなどのニトリル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、アセトニトリルなどのニトリル類、 γ -ブチロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトンなどのラクトン類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルフォルムアミドなどのアミド類などの溶媒に溶解した電解液 9 を封入する必要がある。

図 1 に示した構成の電気二重層キャパシタは、第 1 の本発明の活性炭を使用しているので、静電容量が 30 F/cc 以上のものとすることが可能である。しかも、定電流による充電と定電流による放電からなる充放電を少なくとも 500 回繰り返した後でも静電容量保持率を 90% 以上に保持することができる。

次に、第 2 の本発明について説明する。

第 2 の本発明の活性炭の製造方法は、炭素質材料に、アルカリ金属系賦

活剤を用いた賦活処理を施して活性炭を製造するに当り、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製する工程と、前記混合物に加熱処理を施す工程と、前記混合物を用いて加圧成形を行うことにより成形体を得る工程と、その成形体を用いて前記賦活処理の加熱過程を行う工程とを有する。あるいは、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製する工程と、前記混合物を用いてホットプレスを行うことにより成形体を得る工程と、その成形体を用いて前記賦活処理の加熱過程を行う工程とを有する。このため、第2の本発明は、アルカリ金属系賦活剤による賦活効率を向上させて、その使用量を減じると共に比表面積の制御を可能にし、これにより高い静電容量を有し、また不純物量が少なく、その上、電気二重層キャパシタの電極用として好適な比表面積を備えた活性炭を得ることができる。

第2の本発明においては、賦活処理前に成形体を形成する。この形成体においては、アルカリ金属系賦活剤が炭素質材料と接近すると共に均一に分散しており、また熱伝導性も高いので、そのアルカリ金属系賦活剤による賦活効率を向上させることが可能であり、これによりその賦活剤の使用量を従来法の場合よりも減じることができる。また成形体の形状を加熱過程終了までほぼ完全な形で、または多少崩れた状態で維持し得るので、その内部にアルカリ金属のほぼ全量をとどめておくことが可能である。

従って、第2の本発明によれば、少量のアルカリ金属系賦活剤により十分な賦活を行って静電容量密度が高く、且つ不純物量の少ない活性炭を得ることができ、また、アルカリ金属量により比表面積の制御を行うことができ、電気二重層キャパシタの電極用として好適な比表面積を備えた活性炭を得ることができる。さらに、アルカリ金属系賦活剤の成形体からの溶出が防止または抑制されるので、反応容器の腐食を防止または抑制して、その耐久性を向上させることができる。

第2の本発明において、炭素質材料としては、第1の本発明で説明した炭素質材料を使用することができる。また、アルカリ金属系賦活剤としては、第1の本発明で説明したアルカリ金属水酸化物に加えて、アルカリ金属単体も使用することができる。以下、第2の本発明の活性炭の製造方法を工程毎に説明する。

混合物の調製工程

炭素質材料およびアルカリ金属系賦活剤は共に粉末の形態で用いることが好ましいが、賦活剤の熔融を抑制するために、両者に含まれる水分は極力少ない方がよい。それらの粉末を得るための粉碎機としては、ボールミル、ジェットミル、高速回転ミル等を用いることができる。炭素質材料の粉末の平均粒径 d_1 は、好ましくは、 $1\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下に設定され、またアルカリ金属系賦活剤粉末の平均粒径 d_2 は $5\mu\text{m}$ 以上 $50\mu\text{m}$ 以下に設定される。

両者の配合割合は、炭素質材料粉末の重量を W_1 とし、アルカリ金属系賦活剤粉末の重量を W_2 としたとき両重量の比 $[W_2/W_1]$ を、好ましくは2.5以下、より好ましくは2.0以下に設定する。これは、その比 $[W_2/W_1]$ が2.5を超えると加熱過程でアルカリ金属系賦活剤が熔融し易くなって、反応容器の腐食、不純物の混入等の増大を招くおそれがあるからである。一方、その比 $[W_2/W_1]$ が0.3未満では、活性炭の比表面積が $300\text{m}^2/\text{g}$ を下回ると共に静電容量も低下する傾向がある。従って、比 $[W_2/W_1]$ は好ましくは0.3以上、より好ましくは0.5以上となる。従って、比 $[W_2/W_1]$ のより好ましい範囲は、0.5以上2.0以下である。これにより活性炭の静電容量を大いに高めることができる。

炭素質材料とアルカリ金属系賦活剤粉末との混合に当ってはカッティングミキサを用いることができ、このミキサの使用により両者の粉末を均一に混合することができる。

加熱処理工程

成形体におけるアルカリ金属系賦活剤の結着力を増加させるため、成形に際して、混合粉末には加熱温度 T を 300°C 以下に設定された加熱処理を最大 24 時間に亘って施すことが好ましい。この加熱処理の中間段階においてアルカリ金属系賦活剤が軟化して混合粉末全体が粘性体となり、その後水分の蒸発により粘性体は固形物となる。加熱温度 T が 300°C を超えるとアルカリ金属系賦活剤が完全に熔融し、反応容器の腐食、不純物の混入等の増大を招く恐れがある。一方、加熱温度 T が 100°C 未満では、混合粉末全体が粘性体化せず、また水分の蒸発も発生しないことから加熱処理の意義が失われるおそれがある。従って、加熱温度 T の好ましい下限値は 100°C である。

成形工程

高温下での加熱過程における成形体の変形強度を向上させるべく加圧成形を行なう。前記加熱処理後、未冷却または冷却後の固形物に対する加圧力 P を好ましくは 2 MPa 以上、より好ましくは 10 MPa 以上に設定することが好ましい。加圧力 P が 2 MPa 未満では成形体の変形強度が低くなりすぎるおそれがある。また、加圧力 P が 40 MPa 以上では成形体が高密度となって、成型体内部の賦活が十分に進行せず、比表面積のばらつきが大となるだけでなく、その測定も困難な状態となり易くなるため、加圧力 P の好ましい範囲は 2 MPa 以上 40 MPa 未満である。

成形体を円形とする場合、その直径 D を 20 mm 以下とすることが好ましい。これは、成形体の表面積を小さくすることによりアルカリ金属の飛散を抑制すると共に成形体内部における賦活効率を高めるためである。成形体における体積の見掛け表面積に対する比[体積/見掛け表面積]は、 0.1 以上 5 以下であることが望ましい。その比が 0.1 未満では賦活が十分に進行せず、一方、その比が 5 を超えると形状維持ができずに崩壊す

るおそれがあるからである。成形体の好ましい形状は、球状、円形、錠剤状、糸状、矩形状等の任意形状である。

- 成形体の製造にはホットプレス法も適用でき、この場合には混合粉末に対する加圧力 P を、好ましくは 2 MPa 以上に設定する。加圧力 P が 2 MPa 未満では成形体の変形強度が低くなりすぎる傾向がある。ホットプレス法における加熱温度は前記加熱処理の温度と同じである。加圧力 P の上限値は、賦活が十分に進行しなくなるという理由から好ましくは 40 MPa である。

賦活処理の加熱過程

- この加熱過程は、好ましくは純ニッケル製反応容器を用い、不活性ガス雰囲気中、昇温速度 R_t を好ましくは $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以上 $1500^\circ\text{C}/\text{時間}$ 以下とし、加熱温度を好ましくは 600°C 以上 1000°C 以下とし、加熱時間 t を好ましくは 10^{-3} 時間以上 10 時間以下に設定する。

- なお、必要に応じ、前記高温加熱に先立って、成形体の保形のため、その成形体には、昇温速度 R_t を $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ 以上 $2.0^\circ\text{C}/\text{分}$ 以下にて 400°C まで昇温し、次いで 400°C に 3 時間保持する加熱処理を施すことが好ましい。この加熱処理により、成形体に水分が含まれている場合には、その脱水が行われる。

- 前記加熱過程を経た成形体（それが崩れたものも含む）には水による崩壊処理を施し、次いで、塩酸による洗浄、水洗、ろ過、乾燥を順次行って平均粒径 $20 \mu\text{m}$ 程度の活性炭を得ることができる。

このような方法で得られた活性炭は、その比表面積が $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、またニッケル含有量が 20 ppm 以下という低い数値を有するものとなる。

- 以上説明した第2の本発明の製造方法により得られた活性炭は、第1の本発明の製造方法により得られた活性炭と同様に、電気二重層キャパシタ

用の分極性電極用原料として有用であり、第1の本発明の製造方法により得られた活性炭を使用した場合と同様に、分極性電極、更に電気二重層キャパシタを作製することができる。

5 実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

なお、実施例及び比較例において、静電容量は、到達電圧 2.5 V まで、電極表面積あたり 3 mA/cm^2 で定電流充電し、2.5 V で 30 分定電圧下補充電し、そして補充電完了後、 3 mA/cm^2 で放電し、その
10 時点から 1.2 V ~ 1.0 V までの放電傾きから算出した。

また、内部抵抗は、充電完了後、1 秒間回路解放し、解放直前の充電電流値と電圧降下 ΔV より $\Delta V = R I$ の関係より内部抵抗を求めた。

実施例 1

石油の分解残渣を熱処理して得たメトラー軟化点 285°C の光学的異方
15 性ピッチを幅 2 mm のスリット中に直径 0.2 mm の紡糸孔を 1000 個有するノズルを用いてメルトブロー紡糸し、不融化处理及び炭化处理してメソフェーズピッチ炭素繊維を製造した。

温度計及び攪拌機を装着した 300 mL (ミリリットル) のガラス製セ
パラブルフラスコに、長軸方向の最大長さを $200 \mu\text{m}$ 以下に粉碎した光
20 学的異方性のメソフェーズピッチ繊維 50 g 及び平均粒径 1 mm 以下に粉碎した 95% 水酸化カリウム 100 g を加え、窒素を 200 mL/分で通流しながら 10 rpm で攪拌した。反応器をオイルバスにて加温し、系内温度 160°C で 1 時間加熱攪拌した後、熱源を取り去り、さらに 1 時間窒素を通流しながら攪拌して粒状の成形物 (造粒物) を得た。造粒物は 20
25 mm 以下の大きさであった。次いで、該造粒物を 1.5 Torr の減圧下、 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の昇温速度で 300°C まで 5 時間かけて脱水を行った。

- 得られた造粒物について、圧縮強度試験機（株式会社島津製作所製オートグラフAG-5000B、圧縮速度10mm/分）を用いて、脱水前の圧壊強度A1（N）と直径B1（cm）とを測定し、また、脱水後の圧壊強度A2（N）と直径B2（cm）とを測定した。そして、圧壊強度
- 5 （N）を直径（cm）にて除することにより、 $[A1/B1]$ と $[A2/B2]$ のそれぞれの比を算出した。得られた結果を表1に示す。

- また、脱水した造粒物をそのほぼ中央部で2つに切断し、エネルギー分散型X線分析装置（株式会社堀場製作所製EMAX）が付属した走査電子顕微鏡（株式会社日立製作所製S-3000N）を用いて、その切断面の
- 10 表層域のカリウム比 $[M1（カリウム）/C1（炭素）]$ と中心部のカリウム比 $[M2（カリウム）/C2（炭素）]$ を測定し、更に、 $[M1/C1]/[M2/C2]$ を算出した。得られた結果を表1に示す。測定条件は、SEM倍率：100倍、測定面積： $500 \times 500 \mu m$ 、測定時間：100秒、加速電圧：15kV、大気圧：10Paであった。

- 次に、温度計を装着した2インチの横型ニッケル製反応器に、上記造粒物24gを入れ、系中を窒素で置換した後、100mL/分の窒素気流下、700℃まで、200℃/時間で昇温した。700℃に達した後、1時間保持し、その後室温まで2時間かけて冷却することにより粒状の活性炭（活性炭A）を得た。また、以上の操作を繰り返すことにより、粒状の
- 20 活性炭（活性炭B）を再び得た。

次に、最初に得た活性炭Aについて、その表面から中心までの深さの1/5を削り取ることにより粉状の表層域活性炭Aaと、表層域が削り取られた中心部活性炭Abとに分け、以下の処理を行った。

- 即ち、活性炭に蒸留水バブラーを通した窒素を1時間通流した後、水5
- 25 0mLに投入した。1N塩酸水200mLを加えて、8時間で中和洗浄し、さらに蒸留水3Lを用いて連続的に洗浄し、塩類を除去し、乾燥して

表層域活性炭を 2.7 g、中心部活性炭 3.4 g を得た。そして、比表面積測定装置（日本ベル株式会社製ベルソープ 18）を用いて表層部活性炭と中心部活性炭の比表面積をそれぞれ求め、その差を表 1 に示した。該比表面積の差からも本発明の活性炭は賦活斑が小さいことがわかる。

- 5 2 番目に得た活性炭 B について、蒸留水バブラーを通した窒素を 1 時間流通した後、水 50 mL に投入した。その中へ、1 N 塩酸水 200 mL を加えて、8 時間で中和洗浄し、さらに蒸留水 3 L を用いて連続的に洗浄し、塩類を除去し、乾燥して活性炭 6.2 g を得た。なお、得られた活性炭の粒子 20 点を無作為に抽出し、レーザー波長 532 nm、レーザー強度 2 mW の条件下、KAISER SYSTEM 社製 H o l o L a b S E R I E S 5000 を用いてラマンスペクトルを測定した。このラマン
- 10 測定におけるアモルファス D バンドのピーク強度を 1 としたときに、グラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差
- 15 を表 1 に示す。

また、得られた活性炭 A 又は B 100 mg を、硝酸 200 mL、次いで過塩素酸 20 mL で湿式分解した後、ICP 発光法によって、残存する金属分を測定した。ニッケルの含有量は 8 ppm であった。

- また、得られた活性炭 A 又は B をさらに平均粒径 5 ~ 20 μ m に粉砕して粉末活性炭とし、該粉末活性炭 80 重量%、導電性カーボン 10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン 10 重量% からなる混合物を混練、調製した。次いで、該混練物をロール圧延によって厚さ 300 μ m のシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径 2 cm の円形に打ち抜いた後、減圧下 150 °C で 4 時間乾燥してシート状の電極を作製した。
- 20

- 25 得られた電極を、露点 -80 °C 以下のグローボックス中で、図 1 に示すように、ステンレス製のケースに、集電部材、シート状の分極性電極、ポ

リプロピレン不織布製のセパレータ、シート状の分極性電極、集電部材をこの順に積層した後、1モル/Lのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガasketを用いて、ステンレスケースの上蓋にかしめ封印した。日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、2.5Vまでの定電流、充放電サイクルテスト10回を行い、静電容量及び内部抵抗を測定した。放電カーブから定法にて求めた静電容量の平均値は、32.2F/ccであった。内部抵抗は、充電完了後、1秒間回路解放し、その時の電圧降下 ΔV より求めた。また、静電容量保持率は、2.5Vまで充電した後、800時間、定電圧充電を行い、その後、放電したときの静電容量を求め、初期静電容量からの保持率を求めた。結果を表1に示す。

実施例2

実施例1において、窒素気流に変え、系内を減圧150 Torrとして行った以外は、実施例1と同様にして造粒し、実施例1と同様にして活性炭6.4gを得た。活性炭中のニッケル含有量は9ppmであった。また、得られた活性炭について、実施例1と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、 $[A1/B1]$ 、 $[A2/B2]$ 、 $[M1/C1]/[M2/C2]$ 及び比表面積差を測定した結果を表1に示す。

また、実施例1と同様にして測定して得たグラファイトDバンド、アモルファスGバンド、グラファイトGバンドの各ピーク強度のアモルファスDバンドのピーク強度に対する標準偏差を表1に示す。

比較例1

実施例1において、長軸方向の長さが2mmの未粉碎光学的異方性ピッチ繊維8g及び平均粒径が5mmの未粉碎95%KOH16gを使用した以外は、実施例1と同様にして活性炭6.8gを得た。該活性炭中のニッ

ケル含有量は 32 ppm であった。また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、 $[A1/B1]$ 、 $[A2/B2]$ 、 $[M1/C1]/[M2/C2]$ 及び比表面積差を測定した結果を表 1 に示す。

- 5 なお、実施例 1 と同様に、320℃にて脱水物の強度、活性炭の表層域／中心部の比表面積差を測定しようと試みたが、脱水時において既に内容物は溶けており、測定は不可能であった。

- 10 また、実施例 1 と同様にラマンスペクトルを測定し、アモルファスの D バンドのピーク強度を 1 としたときの、グラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 1 に示す。

実施例 3

- 15 実施例 1 において、到達温度を 750℃とした以外は、実施例 1 と同様に行い、活性炭 6.0 g を得た。活性炭中のニッケル含有量は 4.4 ppm であった。また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、 $[A1/B1]$ 、 $[A2/B2]$ 、 $[M1/C1]/[M2/C2]$ 及び比表面積差を測定した結果を表 1 に示す。

- 20 また、実施例 1 と同様にして測定して得たグラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 1 に示す。

実施例 4

- 25 脱水時の昇温速度を 10℃/分とした以外は実施例 1 と同様の方法にて活性炭を製造し、表層域の活性炭 2.5 g、中心部の活性炭 3.7 g、および表層域と中心部とを分けずに得た活性炭 6.4 g を得た。また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、 $[A1/B1]$ 、 $[A2/B2]$ 、 $[M1/C1]/[M2/C2]$ 及び

比表面積差を測定した結果を表 1 に示す。

また、実施例 1 と同様にして測定して得たグラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 1 に示す。

5 比較例 2

温度計を装着した直径 6 インチの縦型ニッケル製反応容器に、長軸方向の長さが 2 mm の未粉碎光学的異方性ピッチ 300 g とフレーク状の 95 % 水酸化カリウム 600 g の混合物を仕込み、電気炉内部に静置した。反応容器上部空間に窒素ガスを 100 mL / 分で流しながら 200 °C / 時
10 間の昇温速度で室温から 730 °C まで加熱し、3 時間保持した。反応容器を電気炉から取り出し、300 °C まで冷却し、窒素ガスを炭酸ガスに切り替え、引き続き室温まで冷却した。沈み時の高さは 25 cm であったが、焼成後は 30 cm になっており、底部から約 80 cm の高さまで発泡した痕跡が認められた。

15 焼成後、反応容器を開放したところ、反応容器の内面と黒色化した焼成物の表面に青白い閃光が発生し、続いて赤色化した後、多量の白煙を伴いながら飛び散るように激しく燃焼した。燃焼は 2 時間続いた。

焼成物を、焼成物の 3 倍量の水で溶解して取り出し、0.6 N の塩酸水 2.5 L を加え、中和を 3 回繰り返した後、蒸留水 2.5 L で 5 回洗浄し
20 た。乾燥後の活性炭は 249 g であり、活性炭中のニッケル含有量は 1050 ppm であった。

表 1

	静電容量 (F/cc)	静電容量 保持率(%)	内部抵 抗(Ω)	脱水前 [A1/B1] (N/cm)	脱水後 [A2/B2] (N/cm)	カリウム比率 [M1/C1]/[M2/C2]	比表面積差 (m^2/g)	各ピーク強度の標準偏差		
								グラフイト Dバンド	アモルファス Gバンド	グラフイト Gバンド
実施例 1	32.2	91.4	16	202	108	1.6	80	0.0299	0.0257	0.0304
実施例 2	31.3	90.3	14					0.0289	0.0262	0.0306
実施例 3	30.8	88.6	14					0.0275	0.0283	0.0312
実施例 4	31.0	90.6	16	202	185	2.6	180	0.0312	0.0306	0.0322
比較例 1	27.4	62.2	27	測定不能	測定不能	測定不能		0.0603	0.0362	0.0343

参考例 1 : 複合体 1 の製造

温度計及び攪拌機を装着した 300 mL ガラス製セパラブルフラスコに、ヤシ殻を 900℃で乾留、炭化した 20 μm 以下の炭素質材料粉末 50 g 及び平均粒径 1 mm 以下に破碎した 95% 水酸化カリウム 100 g を
5 加え、窒素 200 mL/分の気流下、10 rpm で攪拌した。セパラブルフラスコをオイルバスにて加温し、系内温度 160℃で 1 時間加熱攪拌した後、熱源を取り去り、更に 1 時間窒素を流通しながら攪拌して複合体 1 を得た。

実施例 5

10 温度計を装着した 2 インチの横型ニッケル製反応器に、参考例 1 で調製した複合体 24 g を入れ、系中を窒素で置換した後、100 mL/分の窒素気流下、700℃まで、200℃/時間で昇温した。700℃に達した後、1 時間保持し、その後室温まで 2 時間かけて冷却した。蒸留水バブラーを通した窒素を 1 時間通流した後、水 50 mL に投入した。1 N 塩酸水
15 200 mL を加えて、8 時間で中和洗浄し、さらに蒸留水 3 L を用いて連続的に洗浄し、塩類を除去し、乾燥して活性炭 5.2 g を得た。

得られた活性炭 100 mg を硝酸 200 mL、次いで過塩素酸 20 mL で湿式分解した後、ICP 発光法によって、残存する金属分を測定したところ、ニッケルの含有量は 6.7 ppm であった。

20 活性炭をさらに平均粒径 5 ~ 20 μm に粉碎して粉末活性炭とし、該粉末活性炭 80 重量%、導電性カーボン 10 重量%、ポリテトラフルオロエチレン 10 重量% からなる混合物を混練、調製した。次いで、該混練物をロール圧延によって厚さ 300 μm のシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径 2 cm の円形に打ち抜いた。減圧下、150℃で 4 時間乾燥してシ
25 ート状の電極を作製した。

これを、露点 -80℃以下のグローボックス中で、図 1 に示すように、

ステンレス製のケースに、集電部材、シート状の分極性電極、ポリプロピレン不織布製のセパレータ、シート状の分極性電極、集電部材をこの順に積層した後、1モル/Lのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、

5 ポリプロピレン製の絶縁ガasketを用いて、ステンレス上蓋にかしめ封印した。日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、2.5Vまでの定電流、充放電サイクルテスト10回を行い、静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した。放電カーブより定法にて求めた静電容量の平均値は、21F/ccであった。また、内部抵抗は、充電完了後、1秒間回路解放し、その時の電圧降下 ΔV より求めた。結果を表2

10 に示す。

参考例2：複合体2の製造

窒素気流に代えて、系内を減圧150 Torrとした以外は、参考例1と同様にして、複合体2を得た。

15 実施例6

実施例5において、複合体1の代わりに複合体2を使用した以外は、実施例5と同様にして活性炭5.3gを得た。得られた活性炭中のニッケル含有量は3.77ppmであった。静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した結果を表2に示す。

20 比較例3

実施例6において、複合体1の代わりに、ヤシ殻を900℃で乾留、炭化して得た平均粒径1mmのヤシ殻粉末8g及び未粉碎の95%水酸化カリウム16gを使用した以外は、実施例1と同様にして活性炭6.8gを得た。活性炭中のニッケル含有量は111ppmであった。静電容量、静

25 電容量保持率及び内部抵抗を測定した結果を表2に示す。

表 2

	静電容量 (F/cc)	静電容量保持 率 (%)	内部抵抗 (Ω)
実施例 5	2 1	8 9 . 3	1 6
実施例 6	2 3	9 0 . 1	1 4
比較例 3	1 9	7 0 . 3	2 7

参考例 3 : 複合体 3 の製造

- 5 温度計及び攪拌機を装着した 300 mL ガラス製セパラブルフラスコに、カネボウ製ベルパールを 5 g 留し、 $30\mu\text{m}$ 以下に粉碎した炭素材 50 g 及び平均粒径 1 mm 以下に破碎した 95% 水酸化カリウム 100 g を加え、窒素 200 mL/分の気流下、10 rpm で攪拌した。セパラブルフラスコをオイルバスにて加温し、系内温度 160°C で 1 時間加熱攪拌した後、熱源を取り去り、更に 1 時間窒素を流通しながら攪拌して複合体 3 を得た。

実施例 7

- 温度計を装着した 2 インチの横型ニッケル製反応器に、24 g の複合体 3 を入れ、系中を窒素で置換した後、100 mL/分の窒素気流下、 700°C まで、 $200^{\circ}\text{C}/\text{時間}$ で昇温した。 700°C に達した後、1 時間保持し、その後室温まで 2 時間かけて冷却した。蒸留水バブラーを通した窒素を 1 時間通流した後、水 50 mL に投入した。1 N 塩酸水 200 mL を加えて、8 時間で中和洗浄し、さらに蒸留水 3 L を用いて連続的に洗浄し、塩類を除去し、乾燥して活性炭 6.2 g を得た。
- 20 得られた活性炭 100 mg を硝酸 200 mL、次いで過塩素酸 20 mL

で湿式分解した後、ICP発光法によって、残存する金属分を測定したところ、ニッケルの含有量は8 ppmであった。

活性炭をさらに平均粒径5～20 μm に粉碎して粉末活性炭とし、該粉末活性炭80重量%、導電性カーボン10重量%、ポリテトラフルオロエチレン10重量%からなる混合物を混練、調製した。次いで、該混練物を
5 ロール圧延によって厚さ300 μm のシートに成形し、打ち抜き器を用いて直径2 cmの円形に打ち抜いた。減圧下、150℃で4時間乾燥してシート状の電極を作製した。

これを、露点-80℃以下のグローボックス中で、図1に示すように、
10 ステンレスケースに、集電部材、分極性電極シート、ポリプロピレン不織布、分極性電極シート、集電部材をこの順に積層した後、1モル/Lのテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガasketを用いて、ステンレス上蓋にかしめ封印した。日置電機製電気二重
15 層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、2.5 Vまでの定電流、充放電サイクルテスト10回を行い、静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した。放電カーブより定法にて求めた静電容量の平均値は、26 F / ccであった。また、内部抵抗は、充電完了後、1秒間回路解放し、その時の電圧降下 ΔV より求めた。結果を表3に示す。

20 参考例4：複合体4の製造

参考例3において、窒素気流に代え、系内を減圧150 Torrとした以外は、参考例3と同様にして、複合体4を得た。

実施例8

実施例7において、複合体3の代わりに複合体4を使用した以外は、
25 実施例7と同様にして活性炭6.4 gを得た。活性炭中のニッケル含有量は9 ppmであった。静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した結

果を表 3 に示す。

比較例 4

実施例 7 において、複合体 3 の代わりに、平均粒径 0.1 mm のフェノール樹脂炭化物 8 g 及び未粉碎の 95 % 水酸化カリウム 16 g を使用した
5 以外は、実施例 8 と同様にして活性炭 6.8 g を得た。活性炭中のニッケル含有量は 32 ppm であった。静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した結果を表 3 に示す。

実施例 9

実施例 7 において、到達温度を 750 °C とした以外は、実施例 7 と同様
10 に行い、活性炭 6.0 g を得た。活性炭中のニッケル含有量は 4.4 ppm であった。静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した結果を表 3 に示す。

実施例 10

参考例 3 において、フェノール樹脂炭化物破砕物に代えてフェノール樹脂炭化繊維を使用して複合体を製造した。実施例 7 において、これを用いた以外、実施例 8 と同様に行い、活性炭繊維 5.4 g を得た。活性炭中の
15 ニッケル含有量は 2.1 ppm であり、ミキサーで粉末化し、静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した結果を表 3 に示す。

参考例 5 : 複合体 5 の製造

20 エチレンービニルアルコール共重合体 100 g に硫酸 200 g を加えて、140 °C、3 時間攪拌した。これを氷水 1000 g にあけ、水洗した後、酸縮合物を濾取し、更に蒸留水 10 L で洗浄、乾燥し、酸縮合物を 28 g 得た。これを参考例 3 に従って、水酸化カリウムと 56 g と混合し、複合体 5 を得た。

25 実施例 11

実施例 7 において、フェノール樹脂を参考例 5 で得た複合体 5 に代えた

以外は、実施例 7 と同様に行い、活性炭 4.7 g を得た。活性炭中のニッケル含有量は 1.7 ppm であり、静電容量、静電容量保持率及び内部抵抗を測定した結果を表 3 に示す。

5

表 3

	静電容量 (F/cc)	静電容量保持率 (%)	内部抵抗 (Ω)
実施例 7	26.0	90.5	14
実施例 8	26.5	89.6	13
比較例 4	25.0	66.1	12
実施例 9	26.3	90.1	13
実施例 10	26.7	89.3	12
実施例 11	24.1	88.7	20

実施例 12

内容積 100 L のナイロン樹脂製ボールミルに 30 mm ϕ のアルミナ製
 10 ボールを 50 容量% 充填した。ボールミル内を露点 -17°C の低露点空気
 で置換した後、低露点空気通流下にフレーク状の 95% 水酸化カリウム 2
 5 kg とメソフェーズピッチ炭素繊維 0.75 kg (3 重量% / 95% 水
 酸化カリウム) を仕込んだ。ボールミルを周速 1 m/秒で 2 時間稼動させ
 ることにより平均粒径 10 μm でブリッジ形成がなく流動性の良い均質な
 15 粉砕物が得られた。

温度計を装着した直径 400 mm、長さ 300 mm のニッケル製回分式
 外熱タイプのロータリーキルンに、長軸方向の最大長さが 200 μm 以下
 になるように粉砕したメソフェーズピッチ炭素繊維 0.63 kg 及びボー

ルミルで粉砕したメソフェーズピッチ炭素繊維を添加した 95%水酸化カリウム 1.3 kg を投入し、0.3 Torr の減圧下、30 rpm でロータリーキルンを回転させた(95%水酸化カリウム/メソフェーズピッチ系炭素繊維 = 1.8 重量比)。

- 5 メソフェーズピッチ炭素繊維と水酸化カリウムとの混合物を、室温から 0.5℃/分の速度で昇温し、100℃まで加熱した後、ロータリーキルンの回転数と減圧条件をこのまま維持しながら電源を切り、冷却し、粒状体を得た。粒状体は 16 mm 以下の大きさであった。

- 10 同一のロータリーキルンを使用し、30 rpm で回転させながら前記造粒物を 0.3 Torr の減圧下、室温から 0.5℃/分の速度で 320℃まで昇温し、その温度で 1 時間保持して、脱水を行った。

- 15 脱水して得られた粒状体を粒径別に減圧下、1～2.4 mm、2.4～4.8 mm、4.8～8 mm、8～11 mm、11～16 mm、16 mm 以上に分別して 95%水酸化カリウム/メソフェーズピッチの重量比を測定した結果を表 4 に示す。

表 4

粒径 (mm)	<1	1～2.4	2.4～4.8	4.8～8	8～11	11～16	16<
組成比	1.85	1.79	1.79	1.79	1.77	1.75	1.73
組成比 変動率 (%)	+ 3	-0.6	-0.6	- 0.6	- 1.7	- 2.8	-3.9

- 20 賦活炉として、温度計、窒素導入口、水トラップを有するガス排出口を
備え、温度可変の賦活ゾーン(賦活ゾーン内径 100 mm、内容積 400

m L) を有する外熱式ロータリーキルン型電気炉を使用した。窒素通流下、賦活ゾーンに上記脱水後の粒状体 50 g を仕込んだ。窒素を 300 mL / 分で通流させながら賦活ゾーンを室温から 730℃まで、200℃ / 時間の昇温速度で昇温し、所定の温度に到達後 3 時間保持した。その後、
5 窒素通流下に 50℃以下まで冷却し、その後、賦活して得た活性炭素材を炭酸ガスと水蒸気の混合ガスの通流下に処理して残存金属カリウムを失活させた。

以上の賦活操作を繰返して活性炭を製造し、実施例 1 と同様にして活性炭を洗浄し、シート状の電極を作製した。また、実施例 1 と同様の操作で
10 電気二重層キャパシタを作製し、静電容量を測定したところ、平均 32 F / cc であり、そのバラツキは 32 ± 0.3 と小さく均一な電気二重層キャパシタが得られた。ニッケル及び鉄の含有率はそれぞれ 5 ppm、3 ppm であった。

また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、 $[A1 / B1]$ 、 $[A2 / B2]$ 、 $[M1 / C1] / [M2 / C2]$ 及び比表面積差を測定した結果を表 7 に示す。
15

また、実施例 1 と同様にして測定して得たグラフアイト D バンド、アモルファス G バンド、グラフアイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 7 に示す。

20 実施例 13

フレーク状の 95% 水酸化カリウム 20 kg とメソフェーズピッチ炭素繊維 1.0 kg (5 wt% / 95% 水酸化カリウム) を仕込んでフレーク状水酸化カリウムの粉碎を行う以外は実施例 12 と同様にして脱水後の粒状体を得た。得られた粒状体を同様に粒径別に分別し、表 5 に示した。

表 5

粒径 (mm)	<1	1~2.4	2.4~4.8	4.8~8	8~11	11~16	16<
組成比	1.85	1.80	1.79	1.79	1.78	1.76	1.73
組成比 変動率 (%)	+ 3	0	- 0.6	- 0.6	- 1.1	- 2.2	-3.9

実施例 1 2 と同様にして電気二重層キャパシタを作製し、静電容量を測定したところ、平均 32.3 F/cc 、そのバラツキは $32.3 \pm 0.3 \text{ F/cc}$ と小さく均一な電気二重層キャパシタが得られた。ニッケル及び炭の含有率はそれぞれ 4 ppm 、 3 ppm であった。

なお、予めメソフェーズピッチ系炭素繊維を添加せずに実施例 1 2 と同様に実施したところ、表 6 のような結果となった。

10

表 6

粒径 (mm)	<1	1~2.4	2.4~4.8	4.8~8	8~11	11~16	16<
組成比	2.11	1.61	1.66	1.74	1.78	1.76	1.73
組成比 変動率 (%)	+ 17	-10.6	-8.8	- 3.3	-1.1	- 2.2	-3.9

実施例 1 2 と同様にして電気二重層キャパシタを作製した。ニッケル及

び鉄の含有率はそれぞれ 9 p p m、7 p p mであったが、静電容量を測定したところ、平均 31.1 F / c c、そのバラツキは 31.1 ± 0.8 であった。

また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、[A 1 / B 1]、[A 2 / B 2]、[M 1 / C 1] / [M 2 / C 2] 及び比表面積差を測定した結果を表 7 に示す。

また、実施例 1 と同様にして測定して得たグラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 7 に示す。

10 実施例 1 4

実施例 1 2 と同様にして造粒、脱水を行った後、賦活炉として、脱水後の粒状体の連続供給装置、温度計、窒素導入口、水トラップを有する排出口を備え、温度可変の賦活ゾーン（賦活ゾーン内径 300 mm、長さ 6000 mm、内容積 416 L）を有する SUS 304 製外熱式ロータリーキルン型電気炉を使用し、連続方式で賦活処理を行った。

ロータリーキルンを回転速度 2 r p m（周速 2 m / 分）で運転を開始した。窒素を 5.5 L / 分で通流させながら賦活ゾーンを所定の温度勾配に調整し、脱水後の粒状体を 2.7 k g / 時間で連続供給した。賦活反応は室温から 730 °C まで、1 °C / 分の昇温速度で進行した。700 °C 以上の加熱時間は 4.0 時間、ロータリーキルン内滞留時間は 24.2 時間であった。ロータリーキルンの冷却ゾーン通過による冷却の後、連続排出された賦活品は排出品受器に貯留した。該賦活品は反応系から取り外した後、炭酸ガスの通流下に処理して残存金属カリウムを失活させた。

該賦活品を平均粒径 5 ~ 20 μ m に粉碎した粉末活性炭 80 重量%、導電性カーボン 10 重量% 及びポリテトラフルオロエチレン 10 重量% からなる混合物を混練し、混練物を調製した。次いで、該混練物をロール圧延

によって厚さ $300\ \mu\text{m}$ のシートに成形し、打ち抜き器で直径 $2\ \text{cm}$ の円形に打ち抜いた。次いで 150°C 、減圧下 4 時間乾燥してシート電極を得た。

これを、露点 -80°C 以下のグローボックス中で、ステンレス蓋に、集電電極、分極性電極シート、ポリプロピレン不織布、分極性電極、及び集電電極を積層した後、 $1\ \text{mol/L}$ のテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレートを含むするプロピレンカーボネート溶液を分極性電極に含浸せしめ、ポリプロピレン製の絶縁ガスケットを用いて、ステンレス上蓋にかしめ封印し、図 1 に示すような電気二重層キャパシタを作製した。日置電機製電気二重層キャパシタ評価装置を使用して、室温下、 $2.5\ \text{V}$ までの定電流、充放電サイクルテスト 10 回を行い、静電容量を測定した。放電カーブより定法にて求めた静電容量の平均値は、 $33.0\ \text{F/CC}$ であった。

また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、 $[A1/B1]$ 、 $[A2/B2]$ 、 $[M1/C1]/[M2/C2]$ 及び比表面積差を測定した結果を表 7 に示す。

また、実施例 1 と同様にして測定して得たグラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 7 に示す。

20 実施例 15

実施例 14 における賦活反応を室温から 730°C まで、 2°C/分 の昇温速度で進行させ、 700°C 以上の加熱時間を 2.4 時間、ロータリーキルン内滞留時間を 14.5 時間とした以外は実施例 d と同様な操作を実施した。製品の比表面積及び細孔容積はそれぞれ $1084\ \text{m}^2/\text{g}$ 及び $0.48\ \text{cc/g}$ であった。カリウム、ニッケル及び鉄の含有率はそれぞれ $50\ \text{ppm}$ 、 $0.2\ \text{ppm}$ 及び $1.5\ \text{ppm}$ であった。また、静電容量は 3

1. 5 F / c c であった。

また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、[A 1 / B 1]、[A 2 / B 2]、[M 1 / C 1] / [M 2 / C 2] 及び比表面積差を測定した結果を表 7 に示す。

- 5 また、実施例 1 と同様に測定して得たグラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 7 に示す。

参考例 6

- 石油の分解残渣を熱処理して得たメトラー軟化点 285℃の光学的異方
10 性ピッチを幅 2 mm のスリット中に直径 0.2 mm の紡糸孔を 1000 個
有するノズルを用いてメルトブロー紡糸し、不融化处理及び炭化处理して
メソフェーズピッチ系炭素繊維を製造した。

- 温度計を装着した直径 400 mm のステンレス製ダブルコーン型混合機
に、前述の方法で作製したメソフェーズピッチ系炭素繊維を長軸方向の最
大長さが 200 μ m 以下になるように粉碎した炭素質材料 0.74 kg 及
15 び平均粒径 100 μ m 以下に粉碎した 95% 水酸化カリウム 1.26 kg
を投入し、3.0 Torr の減圧下、16 rpm でダブルコーン型混合機
を回転させた。メソフェーズピッチ系炭素繊維と水酸化カリウムとの混合
物を、室温から 1.0℃/分の速度で昇温し、130℃まで加熱した後、
20 ダブルコーン型混合機の回転数と減圧条件をこのまま維持しながら、冷却
し、造粒物を得た。造粒物は 10 mm 以下の大きさであった。

実施例 16

- 脱水装置として温度計を装着した直径 400 mm、長さ 200 mm のニ
ッケル製ロータリーキルンに参考例 6 で得た造粒物 0.5 kg を投入し、
25 圧力を 3 Torr に保ち、16 rpm で回転させながら室温から 2.0℃
/分の速度で 300℃まで昇温し、300℃達成後すみやかに圧力、回転

速度を保ったまま冷却し、取出した。目視により、造粒物は固体状態を保ったまま脱水されたことが確認できた。

また、得られた活性炭について、実施例 1 と同様に、静電容量、内部抵抗、静電容量保持率、 $[A 1 / B 1]$ 、 $[A 2 / B 2]$ 、 $[M 1 / C 1] / [M$
5 $2 / C 2]$ 及び比表面積差を測定した結果を表 7 に示す。

また、実施例 1 と同様にして測定して得たグラファイト D バンド、アモルファス G バンド、グラファイト G バンドの各ピーク強度のアモルファス D バンドのピーク強度に対する標準偏差を表 7 に示す。

表 7

	静電容量 (F/cc)	静電容量 保持率(%)	内部抵抗 (Ω)	脱水前 [A1/B1] (N/cm)	脱水後 [A2/B2] (N/cm)	カリウム比率 [M1/C1]/[M2/C2]	比表面積差 (m^2/g)	各ピーク強度の標準偏差		
								グラファイト Dバンド*	アモルファス Gバンド*	グラファイト Gバンド*
実施例12	32.0	91.2	14	180	96	1.6	70	0.0295	0.0276	0.0312
実施例13	32.3	90.6	15	189	99	1.6	80	0.0301	0.0269	0.0311
実施例14	33.0	91.8	14	180	96	1.6	80	0.0303	0.0271	0.0311
実施例15	31.5	90.9	16	180	96	1.6	70	0.0293	0.0262	0.0308
実施例16	31.5	90.3	16	170	88	1.7	90	0.0297	0.0271	0.0313

実施例 17

脱水装置として温度計を装着した内容量 500 ml のパイレックスガラス製ナス型フラスコに参考例を繰り返して得た造粒物 0.2 kg を投入し、圧力を 3 Torr に保ち、16 rpm で回転させながら、室温から
 5 2.0℃/分の速度で 300℃まで昇温し、300℃達成後すみやかに圧力、回転速度を保ったまま冷却し、取出した。実施例 1 と同様、造粒物は固体状態を保ったまま脱水されたことが確認できた。

実施例 18～19、比較例 5～7

系内圧力、昇温速度を表 7 のように変更した以外は実施例 17 と同様な
 10 方法により脱水処理を実施した。結果を表 8 に示す。これらの結果から、脱水処理系内圧力と昇温速度を組み合わせることにより、メソフェーズピッチ系炭素繊維と水酸化カリウムとの混合物を固体状態を保ったまま脱水することができることが分かった。

15

表 8

	系内圧力 [Torr]	昇温速度 [℃/分]	脱水処理中 の状態
実施例 18	10	0.8	固体状態保持
実施例 19	1	10	固体状態保持
比較例 5	10	2	熔融状態
比較例 6	52	0.5	熔融状態
比較例 7	3	8	熔融状態

実施例 20

温度計を装着した直径 400 mm、長さ 300 mm のニッケル製回分式

外熱タイプのロータリーキルンに、参考例 6 で作製したメソフェーズピッチ系炭素繊維を長軸方向の最大長さが $200\ \mu\text{m}$ 以下になるように粉碎したピッチ $0.7\ \text{kg}$ 及び平均粒径 $1\ \text{mm}$ 以下に粉碎した 95% 水酸化カリウム $1.3\ \text{kg}$ を投入し、 $0.3\ \text{Torr}$ の減圧下、 $30\ \text{rpm}$ でロータリーキルンを回転させた。メソフェーズピッチ系炭素繊維と水酸化カリウムとの混合物を、室温から $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で昇温し、 100°C まで加熱した後、ロータリーキルンの回転数と減圧条件をこのまま維持しながら電源を切り、冷却し、造粒物を得た。造粒物は $10\ \text{mm}$ 以下の大きさであった。

10 同一のロータリーキルンを使用し、 $30\ \text{rpm}$ で回転させながら前記造粒物を $0.3\ \text{Torr}$ の減圧下、室温から $0.5^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 320°C まで昇温し、その温度で $1\ \text{時間}$ 保持して、脱水を行った。

賦活炉として、温度計、窒素導入口、水トラップを有するガス排出口を備え、温度可変の賦活ゾーン（賦活ゾーン内径 $100\ \text{mm}$ 、内容積 $400\ \text{mL}$ （ミリリットル））と収着剤（吸着剤）としての活性炭充填ゾーン（充填ゾーン内径 $28\ \text{mm}$ 、内容積 $230\ \text{mL}$ ）を有するニッケル製外熱式ロータリーキルン型電気炉を使用した。窒素通流下、賦活ゾーンに上記脱水品 $50\ \text{g}$ を仕込み、また充填ゾーンにヤシ殻活性炭（クラレケミカル株式会社製 GG4/8） $10\ \text{g}$ （充填容量 $20\ \text{mL}$ ）を空洞部を作らないように充填した。

20 窒素を $300\ \text{mL}/\text{分}$ （充填ゾーンの滞留時間 4.0 秒、ガス線速度 $8.3\ \text{mm}/\text{秒}$ ）で流しながら、賦活ゾーンを室温から 730°C まで、また充填ゾーンを 650°C まで $200^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で昇温し、所定の温度に到達後 3 時間保持した。その後、窒素通流下で 50°C 以下まで冷却し、賦活して得た活性炭及びアルカリ金属の吸着に用いた活性炭を取出し、 $0.1\ \text{N}$ の塩酸で滴定してカリウムを求め、また、水を添加して発生

する水素の定量からカリウムの残存量を求めた。なお、滴定して求められるカリウムには、金属カリウム、強アルカリ塩分及び弱アルカリ塩分が含まれ、金属カリウム及び強アルカリ塩分の飛散が問題となる。

分析した結果、賦活して得た活性炭及び吸着に用いた活性炭のいずれからもカリウムの残存による水素の発生は認められず、また水トラップ中には炭酸カリウムに由来すると推定される弱アルカリ塩分が、仕込みカリウム分の0.1モル%検出されたのみであり、賦活ゾーンから飛散したカリウムは吸着剤充填ゾーンで捕捉され、不活性化されていることが分かった。

10 実施例 2 1

実施例 2 0 と同じ脱水产品 12 g を使用し、賦活炉として、温度計、窒素導入管、水トラップを有するガス排出口を備え、賦活ゾーンと吸着剤充填ゾーンを有する内径 4.2 mm のニッケル製反応管を内蔵した電気炉を使用した。吸着剤充填ゾーンには実施例 1 で使用した同じヤシ殻活性炭 5 g (充填容量 10 mL) を充填し、窒素を 300 mL/分 (充填ゾーン滞留時間 2.0 秒、ガス線速度 3.6 mm/秒) で通流させながら、室温から賦活ゾーンは 730℃、吸着剤充填ゾーンは 700℃まで 200℃/時間の昇温速度で昇温し、所定の温度に到達後、その温度で 1 時間保持した。

その後、窒素通流下で 50℃以下に冷却し、賦活品及び吸着用活性炭を取出した。0.1 N 塩酸による滴定で求めたカリウム及び水添加による水素発生量の定量からカリウムの残存量を求めたところ、賦活品、吸着用活性炭のいずれからも金属カリウムの残存による水素の発生は認められず、また水トラップ中には炭酸カリウムに由来すると推定される弱アルカリ分が仕込みカリウムの 0.08 モル%検出されたのみであり、賦活ゾーンから飛散したカリウムは吸着用活性炭ゾーンで捕捉され、安定化されていることが分かった。

実施例 22 ～ 25、比較例 8 ～ 10

窒素流量、賦活ゾーン温度、吸着用活性炭ゾーン温度、吸着用活性炭の量及び種類を変更した以外は実施例 21 と同様な方法により賦活操作を実施した。得られた結果を表 9 に示す。

5

表 9

	実施例				比較例		
	22	23	24*	25	8	9	10*
窒素流量 (ml/分)	120	350	200	150	500	600	900
接触時間 (秒)	5.0	1.7	3.0	4.5	0.4	0.3	0.3
線速度 (mm/秒)	1.4	4.2	2.4	1.8	6.0	7.2	10.8
賦活ゾーン温度 (°C)	730	800	700	730	730	750	730
吸着ゾーン温度 (°C)	410	700	450	700	400	500	250
水素発生の有無	無	無	無	無	有	有	有
トラップ中の強アルカリ	未検出	未検出	未検出	未検出	0.5**	0.6**	1.2**

*石炭系活性炭を使用

**仕込みアルカリに対するモル%

- 10 表 9 に示すように、吸着用活性炭と窒素ガスとの接触時間が 0.5 未満の比較例 8 ～ 10 の場合には、活性炭素材と吸着用活性炭とを水で洗浄した際に水素が生じているので、金属カリウムがそれらに活性な状態で保持されていることがわかった。特に、比較例 10 の結果から、吸着ゾーン温度が 300℃未満となると、不活性化されていないアルカリ金属量が増加
- 15 することがわかった。

それに対し、接触時間 0.5 秒を超え、且つ吸着ゾーン温度が 300℃

800℃の間にある実施例22～25の結果は、水素発生がなく、トラップ中に強アルカリも検出されないので、賦活処理の熱処理時に生じたペーパー状のアルカリ金属が吸着用活性炭で不活性化されていることがわかった。

5 実施例 2 6

(1) メソフェーズピッチを出発原料とする平均粒径15 μm の炭素質材料粉末(元素比 $\text{H}/\text{C}=0.2$) 3 g (W_1) と、アルカリ金属系賦活剤粉末としての平均粒径50 μm で純度95%の KOH 粉末5.7 g (W_2) とをカッティングミキサーを用いて室温(20℃)にて十分に混合して
10 混合粉末を得た。この混合粉末における両重量の比(W_2/W_1)は1.9であった。

(2) 混合粉末を、200℃の電気炉内に設置されたステンレス製容器内に入れ、窒素気流(線速度=20 cm/分)中24時間経過後加熱処理を行って固形物を得た。

15 (3) 加熱後、未冷却の固形物を錠剤成形機で20 MPaの条件で加圧し、直径10 mmで厚さ2 mmの錠剤状成形体とした。

(4) 得られた錠剤状成形体を純ニッケル製反応容器内に入れ、窒素気流(線速度20 cm/分)中、昇温速度0.5℃/分にて400℃まで昇温し、次いで400℃に3時間保持し、その後、昇温速度200℃/時間にて730℃まで昇温し、次いで730℃に3時間保持した。この高温加熱
20 による処理物の形状は加熱前の成形体のそれと変わらなかった。

(5) 加熱処理後の錠剤状処理物に、水による崩壊処理を施し、次いで0.1 N塩酸による洗浄、水洗、ろ過、乾燥を順次行うことにより、実施例26の活性炭として平均粒径20 μm の活性炭を得た。

25 実施例 2 7

錠剤状成形体を成形する際の加圧力 P を5 MPaに設定したこと以外

は、実施例 26 と同様の方法で、実施例 27 の活性炭として平均粒径 20 μm の活性炭を得た。ただし、この場合、実施例 26 の工程 (4) と同様の高温加熱時に、加熱処理物に一部熔融が認められたが、その熔融部分の反応容器への固着は生じていなかった。この処理物は、水で洗い流すこと
5 によって反応容器より取り出すことが可能であった。

実施例 28

炭素質材料粉末の平均粒径を 20 μm に設定したこと以外は、実施例 26 と同様の混合粉末を用い、加熱温度 260 $^{\circ}\text{C}$ 、加圧力 2 MPa、加圧保持時間 60 秒間の条件下でホットプレスを行うことにより、実施例 28 の
10 活性炭として直径 10 mm で厚さ 2 mm の錠剤状成形体を得た。

比較例 11

(1) メソフェーズピッチや中炭素質とする、平均粒径 20 μm の炭素質材料粉末 (元素比 $\text{H}/\text{C} = 0.05$) 3 g (W_1) と、アルカリ金属系賦活剤粉末としての平均粒径 50 μm で純度 95% の KOH 粉末 5.7 g (W_2) とを、カッティングミキサを用い室温 (20 $^{\circ}\text{C}$) にて十分に混合して
15 混合粉末を得た。この混合粉末における両重量の比 [W_2/W_1] は、1.9 であった。

(2) 得られた混合粉末を純ニッケル製反応容器内に高さが 5 mm となるように入れ、次いでその混合粉末入り反応容器を窒素気流 (線速度 = 20
20 cm/分) 中、400 $^{\circ}\text{C}$ に 3 時間保持し、その後、昇温速度 200 $^{\circ}\text{C}$ /時間にて 730 $^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、次いで 730 $^{\circ}\text{C}$ に 3 時間保持した。この高温加熱による処理物は、その全部が熔融して反応容器内面に固着し、また発泡により高さが 10 ~ 18 mm に増加した。

(3) 反応容器内に蒸留水を入れ、処理物のスラリを形成してその処理物
25 を反応容器から取出した。

(4) スラリをろ過して固形分を採取し、次いで 0.1 N 塩酸による洗

浄、水洗、ろ過、乾燥を順次行うことにより、比較例 1 1 の活性炭として平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の活性炭を得た。

比較例 1 2

- 平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ で純度 95% の KOH 粉末 6.1 g (W_2) を用い、
- 5 炭素質材料と KOH 粉末との重量の比 (W_2/W_1) を $6.1/3 = 2.03$ に設定したこと以外は、比較例 1 1 と同様の方法、つまり前記同様の発泡およびスラリの形成を含む方法により、比較例 1 2 の活性炭として平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の活性炭を得た。

比較例 1 3

- 10 錠剤状成形体を成形する際の加圧力 P を 1.5 MPa に設定したこと以外は、実施例 2 6 と同様の方法で、実施例 2 7 と同様の成形体を成形し、次いでその成形体を純ニッケル製反応容器内に入れて、比較例 1 1 の工程 (2) ~ (4) の過程を行うことにより、比較例 1 3 の平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の活性炭を得た。

15 比較例 1 4

- 錠剤状成形体を成形する際の加圧力 P を 40 MPa に設定したこと以外は、実施例 2 7 と同様の方法で、実施例 2 6 と同様の成形体を成形し、次いでその成形体を純ニッケル製反応容器内に入れて、比較例 1 1 の工程 (2) ~ (4) の過程を行うことにより、比較例 1 4 の平均粒径 $20\ \mu\text{m}$
- 20 の活性炭を得た。

比較例 1 5

- 錠剤状成形体を成形する際の加圧力 P を 40 MPa に設定したこと以外は実施例 2 7 と同様の方法で、実施例 2 6 と同様の成形体を成形し、次いでその成形体を純ニッケル製反応容器内に入れて、比較例 1 1 の工程
- 25 (2) ~ (4) の過程を行うことにより、比較例 1 5 の活性炭として平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の活性炭を得た。

(活性炭の比表面積およびニッケル含有量の測定)

(a) 比表面積の測定

実施例 26 ~ 28 および比較例 11 ~ 15 の活性炭に、それぞれ 30
0℃、約 6 時間の真空脱気処理を施し、次いで各処理物から約 0.1 g の
5 試料を採取し、その後、各試料について島津製作所製 A S S P 2 0 1 0 装
置を用い、また細孔分布の解析に分析ソフトウェア V 2. 0 を用いて B E
T 法により比表面積を測定した。得られた結果を表 9 に示す。

(b) ニッケル含有量の測定

実施例 26 ~ 28 および比較例 11 ~ 15 の活性炭からそれぞれ試料と
10 して 0.5 g を採取し、各試料について、I C P 質量分析装置を用いて、
湿式分解法の適用下でニッケル含有量を測定した。得られた結果を表 9 に
示す。

(ボタン型電気二重層キャパシタの製作)

実施例 26 ~ 28 又は比較例 11 ~ 15 の活性炭、黒鉛粉末 (導電フィ
15 ラ) および P T F E (結着剤) を 90 : 5 : 5 の重量比となるように秤量
し、次いでその秤量物を混練し、その後、混練物を用いて圧延を行うこと
によって厚さ 185 μ m の電極シートを製作した。電極シートから直径 2
0 mm の 2 枚の分極性電極を切出し、これら 2 枚の分極性電極と、直径 2
0 mm、厚さ 75 μ m の P T F E 製スペーサ、電解液等を用いて、実施例
20 26 ~ 28 及び比較例 11 ~ 15 の電気二重層キャパシタとして図 1 のボ
タン型電気二重層キャパシタを製作した。電解液としては、1.8 M のト
リエチルメチルアンモニウムテトラフロロボレート [$(C_2H_5)_3CH_3$
N B F₄] のプロピレンカーボネート溶液を用いた。

(活性炭の静電容量の測定)

25 実施例 27 ~ 29 および比較例 11 ~ 15 の各電気二重層キャパシタに
ついて、充電終止電位 2.7 V、放電終止電位 0 V、充放電電流 5 mA に

て120分間の充電および20分間の放電を行う充放電試験を行い、次いでエネルギー換算法にて静電容量 (F/cc) を求めた。得られた結果を表9に示す。併せて、活性炭原料の混合物における炭素質材料とKOHとの重量比 (W_2/W_1)、その混合物の形態、成形体形成の際の加圧力 (MPa)、活性炭のニッケル含有量 (ppm) および比表面積 (m^2/g) を示す。

表 9

活性炭	W_2/W_1	混合物 の形態	加圧力 (MPa)	静電容量 (F/cc)	Ni含有量 (ppm)	比表面積 (m^2/g)
実施例 2 6	1.9	成形体	20	33.2	0.2	807
実施例 2 7	1.9	成形体	5	33.4	0.2	801
実施例 2 8	1.9	成形体	2	32.9	0.1	817
比較例 1 1	1.9	粉末	—	30.6	30	590
比較例 1 2	2.03	粉末	—	32.1	47	790
比較例 1 3	1.9	成形体	1.5	32.5	21	795
比較例 1 4	1.9	成形体	40	29	0.4	測定不可
比較例 1 5	1.9	成形体	40	20.4	0.4	測定不可

10 表9から明らかなように、所定の加圧力の下で成形された成形体を用いると、高い静電容量を有し、しかもニッケル含有量の少ない活性炭を得ることができる（実施例26～28）。この場合、両重量の比 (W_2/W_1) を同一に設定するといった条件を付加することによって、比表面積をほぼ一定に制御することが可能となることがわかる。

15 一方、比較例11～13においては、混合粉末の熔融および純ニッケル製反応容器内面への固着に起因してニッケル含有量が実施例26～28の

場合に比較して極端に多くなっていることがわかる。比較例 1 4 及び 1 5 の場合には、加圧力が大であることから高密度となっているため、賦活が十分に進行しない等の理由によって比表面積の測定を行うことができなかった。

5

産業上の利用性

第 1 の本発明によれば、固体状態を保ったまま、炭素質材料をアルカリ処理し、賦活する活性炭の製造方法が提供される。この製造方法によれば、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物を全て固体状態で取り扱うことができるので、安全性に優れるとともに、アルカリ賦活活性炭を製造する際に生じていた装置の腐食を大幅に低減することができる。また、得られた活性炭は金属含有量が少ないため、分極性電極を作製し、電気二重層キャパシタに組み込んで使用した場合、静電容量が大きく、ショートの可能性を低減することができる。

15 第 1 の本発明において、炭素質材料をアルカリ賦活して活性炭を製造するに際し、脱水処理時の処理系内圧力と昇温速度とを所定の関係を満足するようにすると、炭素質材料とアルカリ金属水酸化物の混合物を、固体状態を保ったまま脱水処理することができ、製造装置のアルカリによる腐食を大幅に低減することができる。脱水処理して得た炭素質材料はさらに賦活処理して活性炭とすることができ、触媒、溶剤回収、水処理、電気二重層キャパシタなどの電気材料等として好ましく使用できる。

また、第 1 の本発明において、少なくとも賦活工程において系内に通流させた不活性ガスを、温度 300～800℃に加熱された収着用炭素材に 0.5 秒以上接触させると、賦活炭素質材料をアルカリ賦活して活性炭素材を製造する際に発生するベーパー状のアルカリ金属を収着用炭素材に収着させることができ、発火、爆発の危険を回避して安全に処理することの

25

できる工業的に有利に活性炭を製造することができる。

- また、第2の本発明によれば、アルカリ金属系賦活剤による賦活効率を向上させて、その使用量を減じると共に比表面積の制御を可能にし、これにより高い静電容量を有し、また不純物量が少なく、その上、電気二重層
- 5 キャパシタの電極用として好適な比表面積を備えた活性炭を製造することができる。

請 求 の 範 囲

1. 以下の工程：

炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合する

5 混合工程；

該混合工程で得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒する造粒工程；

該造粒工程で得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水する脱水工程； 及び

10 該脱水工程で得られた脱水物を賦活処理することにより活性炭を得る賦活工程

を有することを特徴とする活性炭の製造方法。

2. 造粒工程における造粒処理温度が80℃以上である請求

15 の範囲第1項記載の製造方法。

3. 造粒工程における造粒処理圧力が0.01～300Torr

であり、造粒処理温度が90～140℃である請求の範囲第1又は2項記載の製造方法。

20

4. 造粒工程で得られる造粒物の最大径が50mm以下である

請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の製造方法。

5. 脱水工程における脱水処理温度が200℃以上である請

25 求の範囲第1～4項のいずれかに記載の製造方法。

6. 脱水工程における脱水処理圧力が0.01～10Torr

r であり、脱水処理温度が 200～400℃である請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の製造方法。

7. 脱水工程において、圧力 (T o r r) と昇温速度 (℃/分) とを、以下の式 (2)

$$P v < 15 \quad (2)$$

(式中、Pは脱水処理の際の圧力 (T o r r) であり、vは脱水処理の際の昇温速度 (℃/分) である。)

を満足するように設定する請求の範囲第1項記載の製造方法。

8. 炭素質材料が、易黒鉛系の炭素質材料である請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の製造方法。

15

9. 炭素質材料が、メソフェーズピッチ系炭素繊維である請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の製造方法。

10. メソフェーズピッチ系炭素繊維が、光学的異方性相を50体積%以上含有するピッチ系炭素繊維である請求の範囲第9項記載の製造方法。

11. 混合工程で使用する炭素質材料が、長軸方向の最大長500 μm以下の粒である請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の製造方法。

12. アルカリ金属水酸化物が、平均粒径1 mm以下の大きさの粒である請求の範囲第1～11項のいずれかに記載の製造方法。

25

13. アルカリ金属水酸化物が、水酸化ナトリウム及び／又は水酸化カリウムである請求の範囲第1～12項のいずれかに記載の製造方法。

14. 混合工程において、炭素質材料1重量部に対しアルカリ金属水酸化物を1重量部以上混合する請求の範囲第1～13項のいずれかに記載の製造方法。

15. 賦活工程における賦活処理温度が、500℃～900℃である請求の範囲第1～14項のいずれかに記載の製造方法。

10

16. 賦活工程において、200～600℃までの昇温速度を5℃/分以下とし、保持温度700℃までの保持時間を0.5～8時間とする請求の範囲第1項に記載の製造方法。

15

17. 200～600℃までの昇温速度が2℃/分以下である請求の範囲第16項記載の製造方法。

18. 保持温度700℃以上での保持時間が1～6時間である請求の範囲第16又17項記載の製造方法。

20

19. 保持温度が700～850℃である請求の範囲第16～18項のいずれかに記載の製造方法。

20. 該賦活処理をロータリーキルンで行う請求の範囲第16～19項のいずれかに記載の製造方法。

25

21. 該ロータリーキルンによる賦活処理が連続方式である
請求の範囲第20項記載の製造法。

22. 少なくとも賦活工程において系内に不活性ガスを通流
5 させ、その通流する不活性ガスを温度300～800℃に加熱された収着
用炭素材に0.5秒以上接触させることにより、賦活処理の際に発生した
ペーパー状のアルカリ金属を該収着用炭素材に収着させる請求の範囲第1
項記載の製造方法。

10 23. 通流する該不活性ガスが、1.0～10.0mm/秒
の線速度を有する請求の範囲第22項記載の製造方法。

24. 造粒工程で得られる造粒物の圧壊強度をA1(N)、
該造粒物の直径をB1(cm)、脱水工程で得られる脱水物の圧壊強度を
15 A2(N)、該脱水物の直径をB2(cm)としたとき、以下式(3)

$$[A1/B1] \geq [A2/B2] \quad (3)$$

を満足するように造粒工程及び脱水工程を行う請求の範囲第1項記載の製
20 造方法。

25 25. 混合工程において、アルカリ金属水酸化物に予め炭素
質材料を0.5～10重量%添加して微粉碎した後、炭素質材料とアルカ
リ金属水酸化物とを混合する請求の範囲第1項記載の製造方法。

26. 該造粒工程及び/又は脱水工程で調製された造粒物及

び又は脱水物における、炭素質材料に対するアルカリ金属水酸化物の組成比の変動が5%以下に抑制されている請求の範囲第25項記載の製造方法。

- 5 27. 炭素質材料に対するアルカリ金属水酸化物の組成比の変動が2%以下である請求の範囲第26項記載の製造方法。

28. 炭素質材料とアルカリ金属水酸化物とを固体状態を保ったまま混合し、得られた混合物をその固体状態を保ったまま造粒し、得られた造粒物をその固体状態を保ったまま脱水して得た活性炭原料脱水物
10 であって、その表層域におけるアルカリ金属／炭素の比を $[M1/C1]$ 、その中心部におけるアルカリ金属／炭素の比を $[M2/C2]$ としたとき、以下式(1)

15 $[M1/C1]/[M2/C2] \leq 2.4$ (1)

を満足する活性炭原料脱水物。

29. 請求の範囲第1～27項のいずれかに記載の製造方法
20 により得られた活性炭。

30. 炭素質材料をアルカリ金属水酸化物で賦活して得た活性炭であって、20観測点以上測定した場合のラマンスペクトルにおけるアモルファスDバンドのピーク強度を1としたときに、グラファイトDバンド、アモルファスGバンド及びグラファイトGバンドの各ピーク強度の
25 アモルファスDバンドのピーク強度に対する相対強度の標準偏差が0.0

5 以下である活性炭。

3 1 . 請求の範囲第 2 9 又は 3 0 項に記載の活性炭と、少なくともバインダー及び導電性フィラーを混合して成形してなる分極性電
5 極。

3 2 . 金属含有量が 3 0 0 p p m 以下である請求の範囲第 3
1 項記載の分極性電極。

10 3 3 . 鉄、銅及びニッケルの含有量がそれぞれ 2 0 p p m 以下である請求の範囲第 3 1 又は 3 2 項記載の分極性電極。

3 4 . 該分極性電極の電極密度が 0 . 8 0 g / c c 以上である請求の範囲第 3 1 ~ 3 3 項のいずれかに記載の分極性電極。

15

3 5 . 請求の範囲第 3 1 ~ 3 4 項のいずれかに記載の分極性電極を有する電気二重層キャパシタ。

3 6 . 静電容量が 3 0 F / c c 以上である請求の範囲第 3 3
20 項記載の電気二重層キャパシタ。

25

3 7 . 定電流による充電と定電流による放電からなる充放電を 5 0 0 回繰り返した後の静電容量保持率が 9 0 % 以上である請求の範囲第 3 3 又は 3 4 項記載の電気二重層キャパシタ。

3 8 . 炭素質材料に、アルカリ金属系賦活剤を用いた賦活処

理を施して活性炭を製造するに当たり、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製する工程と、前記混合物に加熱処理を施す工程と、前記混合物を用いて加圧成形を行うことにより成形体を得る工程と、その成形体を用いて前記賦活処理の加熱過程を行う工程とを有することを特徴とする活性炭の製造方法。

39. 炭素質材料に、アルカリ金属系賦活剤を用いた賦活処理を施して活性炭を製造するに当たり、前記炭素質材料と前記アルカリ金属系賦活剤との混合物を調製する工程と、前記混合物を用いて2MPa以上40MPa未満でホットプレスを行うことにより成形体を得る工程と、その成形体を用いて前記賦活処理の加熱過程を行う工程とを有することを特徴とする活性炭の製造方法。

40. 前記炭素質材料の重量を W_1 とし、前記アルカリ金属系賦活剤の重量を W_2 としたとき、両重量の比 $[W_2/W_1]$ を2.5以下に設定する請求の範囲第38又は39項記載の活性炭の製造方法。

41. 前記アルカリ金属系賦活剤はアルカリ金属の水酸化物である請求の範囲第38～40項のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

42. 前記アルカリ金属の水酸化物は水酸化カリウムである、請求の範囲第38～41項のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

43. 前記加熱処理および前記ホットプレスにおける前記混合物の加熱温度を300℃以下に設定する請求の範囲第39項に記載の活性炭の製造方法。

44. 前記成形体の成形過程において、前記混合物に対する加圧力が5 MPa以上である請求の範囲第38項記載の活性炭の製造方法。

5 45. 前記ホットプレスにおける加圧力が、2 MPa以上である請求の範囲第39項記載の活性炭の製造方法。

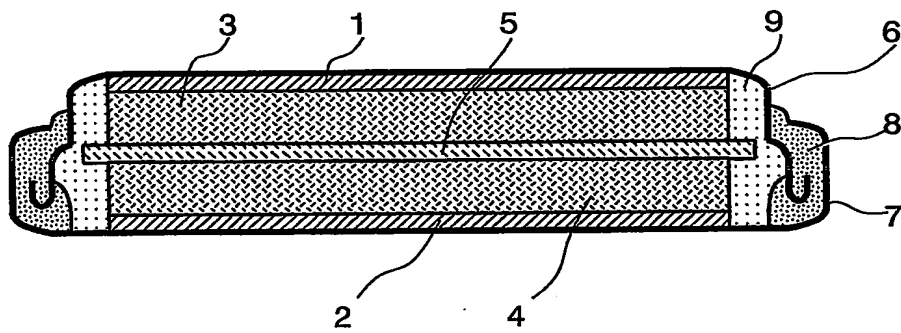
46. 活性炭の比表面積が、 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下である請求の範囲第38～45項のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

10

47. 前記活性炭におけるニッケル含有量が、20 ppm以下である請求の範囲第38～46項のいずれかに記載の活性炭の製造方法。

1/1

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/05091

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B31/12, H01G9/058

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B31/12, H01G9/058

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A Y	EP 1176617 A2 (KURARAY CO., LTD.), 30 January, 2002 (30.01.02), Par. No. [0035]; example 11 & JP 2002-104817 A Par. No. [0032]; example 11	1-37 46, 47
X Y A	JP 11-349320 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 December, 1999 (21.12.99), Claims; Par. Nos. [0007] to [0014] (Family: none)	38-45 46, 47 1-37
A	JP 2002-043190 A (Kuraray Co., Ltd.), 08 February, 2002 (08.02.02), Full text (Family: none)	1-37

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05091

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention claimed in claims 1-27 is directed to carrying out the steps of mixing, granulation, dehydration and activation while maintaining a solid state through the steps.

The invention claimed in claims 38-47 is directed to forming a molding of carbon material and alkali metal activator before activation. (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/05091

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet(1)

<Subject of search>

Claim 30 comprehends a vast plurality of active carbons defined by the parameter "on Raman spectra obtained by measuring at 20 or more observation points, providing that the peak intensity of amorphous D band is 1, the standard deviation of relative intensities, to the peak intensity of amorphous D band, of respective peak intensities of graphite D band, amorphous G band and graphite G band is 0.05 or less". Although claim 30 comprehends all the active carbons with the defined properties, only minor portion of the active carbons claimed are disclosed in the description of this application within the meaning of PCT Article 5. Hence, the support within the meaning of PCT Article 6 is lacked. Further, as the above parameter cannot specify the scope of those having such characteristics even if the state of art at the time of filing of this application is taken into account, claim 30 also fails to satisfy the requirement of clarity within the meaning of PCT Article 6. Therefore, the search with respect to claims 30-37 has been limited to active carbons obtained by the process concretely set forth in the description of this application.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/12, H01G9/058

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C01B31/12, H01G9/058

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A Y	EP 1176617 A2 (KURARAY CO., LTD.) 2002. 01. 30, [0035]段落, 実施例11, & JP 2002-104817 A, [0032]段落, 実施例11	1-37 46, 47
X Y A	JP 11-349320 A (三菱化学株式会社) 1999. 12. 21, 特許請求の範囲, [0007]~[0014]段落, (ファミリーなし)	38-45 46, 47 1-37
A	JP 2002-043190 A (株式会社クラレ) 2002. 02. 08, 全文, (ファミリーなし)	1-37

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリ

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

板谷 一弘

4G

3028

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

第Ⅰ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. ☐ 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅱ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1～27に記載された発明は、混合工程、造粒工程、脱水工程、賦活工程を、すべて固体状態を保ったまま行う発明である。

請求項38～47に記載された発明は、賦活前に、炭素質_____より金属系賦活剤との成形体を形成する発明である。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

＜調査の対象について＞

クレーム30は、「20観測点以上測定した場合のラマンスペクトルにおけるアモルファスDバンドのピーク強度を1としたときに、グラファイトDバンド、アモルファスGバンド及びグラファイトGバンドの各ピーク強度のアモルファスDバンドのピーク強度に対する相対強度の標準偏差が0.05以下」というパラメータにより定義された、非常に多数の活性炭を包含する。そして、クレーム30は、そのような性質を有するあらゆる活性炭を包含するものであるが、PCT第5条の意味において明細書に開示されているのは、クレームされた活性炭のごくわずかな部分にすぎず、PCT第6条の意味での裏付けを欠いている。また、該パラメータは、出願時の技術常識を勘案してもそのような性質を有するものの範囲を特定できないから、クレーム30はPCT第6条における明確性の要件も欠いている。よって、クレーム30～37の調査は、明細書に具体的に記載されている方法によって得られる活性炭について行った。